АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

PT.a

ТОМ
XXX

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ

И. Н. Поспелова, А. А. Раков и С. Я. Пшежецкий

Для выяснения механизма каталитических реакций существенное значение имеет изучение поверхностных соединений реагирующих веществ с катализатором. Большой интерес представляют поверхностные соединения кислорода с серебром, которое является весьма специфическим окислительным катализатором, дающим, в частности, возможность осуществления неполного, «мягкого» окисления органических соединений.

Работа Чэпмана и Холла [1] и электрохимические исследования В. И. Веселовского [2] и А. А. Ракова [3] показали, что, в зависимости от условий, на серебре образуются кислородные поверхностные соединения, обладающие различными свойствами. Наряду с относительно непрочными соединениями, энергия связи которых с поверхностью не превышает нескольких *ккал/моль*, при высокой температуре образуются также сравнительно прочные поверхностные кислородные соединения, диссоциация которых требует нескольких десятков *ккал/моль*. С. Я. Пшежецким и С. А. Каменецкой было установлено [4], что эти прочные поверхностные соединения не участвуют в окислительном катализе; так, например, на таких соединениях не идет окисление спиртов, в то же время на них спирты дегидрируются, чего не происходит на металлическом серебре. Таким образом, в этом отношении эти прочные поверхностные окислы сходны с окисными дегидрирующими катализаторами.

Свойства серебра как окислительного катализатора, повидимому, в основном, определяются его способностью к образованию непрочных поверхностных кислородных соединений.

Протекание каталитических реакций окисления тесно связано со свойствами этих поверхностных соединений. В частности, ими определяются кинетика и механизм окислительных каталитических реакций на серебре. Как было установлено [3—7], эти реакции, как правило, происходят в результате соударения молекул окисляющихся веществ с кислородными поверхностными соединениями.

Мы исследовали электрохимическим методом кислородные соединения серебра, образующиеся на его поверхности при воздействии кислорода при нагревании, а также в процессе каталитической реакции окисления этилена. Для этой цели был применен метод снятия кривых заряжения серебряного электрода, служившего в качестве катализатора при газовой окислительной реакции.

Исследованию подвергалось массивное серебро в форме цилиндрических рулонов из серебряной жести. Видимая поверхность каждого рулона составляла 63 $см^2$. Для увеличения размеров поверхности серебро предварительно подвергалось попеременному электрохимическому окислению и восстановлению. При этом происходило увеличение поверхности приблизительно в 10 раз*. Окислительная реакция и обработка кислородом проводились при 250° С в проточной и циркуляционной установках обычного типа. После этого рулон серебра помещался в электрохимическую ячейку и проводились измерения.

* Оценено по данным, относящимся к измерению емкости двойного слоя на серебре методом переменного тока [8].

Потенциал серебряного электрода определялся против обратимого водородного электрода в 0,1 *N* растворе КОН. Измерения проводились по общепринятой и неоднократно описанной методике.

Применявшийся кислород получался электролизом воды и тщательно очищался от примеси водорода и других веществ.

Характеристика поверхностных кислородных соединений, образующихся при комнатной температуре на свежеразработанной поверхности серебра, представлена кривой *1* на рис. 1. Эта зависимость указывает на энергетическую неоднородность образовавшихся кислородных поверхностных соединений.

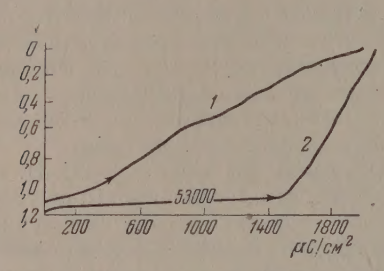


Рис. 1. Кривая *1* снята при катодной поляризации серебряного электрода, поверхность которого предварительно была электрохимически окислена; кривая *2* характеризует кислородное соединение, образующееся на серебре при реакции окисления этилена

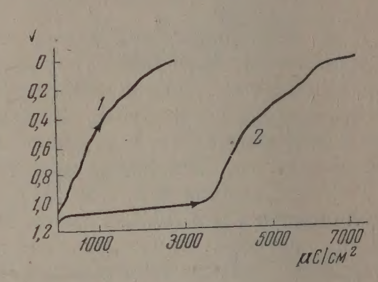


Рис. 2. Кривая *1* снята при последующей поляризации серебряного электрода при комнатной температуре; кривая *2* снята при катодной поляризации серебряного электрода, окисленного газообразным кислородом при 250° С

Характер неоднородности соответствует приблизительно линейной зависимости потенциала от степени заполнения поверхности, как это и было установлено ранее [2,3].

Если серебро с такой поверхностью применить в качестве катализатора в реакции окисления этилена в определенных условиях или же подвергнуть обработке чистым кислородом в течение нескольких часов при 250° С, то при электро химической поляризации такого образца обнаруживается образование кислородного соединения другого типа. Процесс электрохимического восстановления такого кислородного соединения характеризуется кривой *2* рис. 1. Эта кривая была снята в опытах с рулоном серебряной жести, на котором при 250°С велась реакция окисления этилена в течение нескольких десятков часов при малой концентрации окисляющихся компонентов реакции. Такое же соединение образуется на серебре при воздействии чистого кислорода при 250°С. Кривая *2* на рис. 2 характеризует окисел серебра, образовавшийся в таких же условиях. Сравнение показывает, что горизонтальный участок этой кривой совпадает по потенциалу с аналогичным участком кривой *2* на рис. 1. Постоянное значение потенциала и относительно большое количество электричества, пропущенного в процессе восстановления этого соединения, указывает на то, что здесь имеется сравнительно значительное количество одного и того же окисла. Как известно [3, 9] при потенциале около 1,1 V происходит восстановление окиси серебра Действительно, проверка показала, что после глубокого электрохимического окисления серебряного электрода образуется окисел, кривая восстановления которого практически совпадает с кривыми *2* на рис. 1 и 2

Количество кислорода, заключающегося в образующемся окисле может быть приближенно оценено следующим образом. Если предположить, что это соединение имет состав, соответствующий формуле Ag_2O то на снятие монослоя кислорода с 1 *см*² поверхности потребовалось бы около 190 μC. Так как действительная поверхность приблизительно в 10

раз больше видимой, то, предполагая сплошное покрытие поверхности этим соединением, в слое, соответствующем кривой 2 рис. 1, должно содержаться $\frac{3\,000}{0\cdot 190} \approx 27$ монослоев кислорода. Это показывает, что мы здесь имеем дело уже не с поверхностным, а с объемным окислом серебра. В щелочном растворе серебро, на котором образовался такой окисел, приобретает коричневый оттенок.

Поскольку по термодинамическим условиям выше 200°C образование окиси серебра невозможно, то при воздействии кислорода при 250°C, повидимому, происходит образование нестехиометрического окисла или раствора этого окисла в поверхностных слоях серебра.

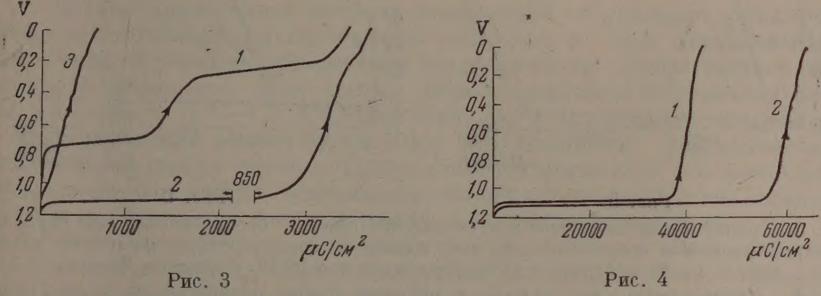


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. 1 снята при катодной поляризации серебра, прокаленного при 800° С после того, как было разрушено поверхностное соединение, образующееся в этих условиях; кривая 2 — восстановление окисла, образовавшегося в процессе реакции окисления этилена; кривая 3 характеризует свойства поверхности после электрохимического восстановления окисла, соответствующего кривой 2

Рис. 4. 1 — образец окислен при 250°С газообразным кислородом и затем прогрет в атмосфере азота при 300°С в течение 10 час.; 2 — образец окислен в таких же условиях, как и 1, но не прогрет в атмосфере азота

В условиях электрохимической поляризации в щелочном растворе возможны изменения, которые и приводят к тому, что первоначально образовавшийся окисел электрохимически восстанавливается как окись серебра. Таким образом свойства образовавшегося при воздействии газообразного кислорода при 250°С окисла серебра могут и не совпадать полностью со свойствами окисла, образованного посредством глубокого электрохимического окисления.

Образование этого окисла на поверхности серебра происходит независимо от того, какова была до этого поверхность. Кривая 2 на рис. 1 характеризует образование окисла на поверхности, которая была первоначально неоднородна. Образование этого окисла идет также и на однородной поверхности. На рис. 3 кривая 2 характеризует такой окисел, образовавшийся на поверхности серебра, которая имела до этого однородную структуру, соответствующую кривой 1 на том же рисунке*. Электрохимическое восстановление окисла приводит к образованию неоднородной поверхности независимо от того, какая поверхность существовала до этого. Это иллюстрируется кривой 1 рис. 2 и кривой 3 рис. 3. В первом случае исходная поверхность была неоднородной, во втором — однородной. Таким образом образование и восстановление этого окисла существенно изменяют свойства поверхности серебра.

---

* Такая поверхность образуется при прогреве серебра в атмосфере кислорода при 800° С. После восстановления образовавшегося при этом прочного кислородного соединения (на 1 V крепче связанного, чем обычная окись серебра) посадка и снятие кислорода при комнатной температуре характеризуются зависимостями кривой 1. Вопрос о причинах существования двух горизонтальных участков на кривой 1 рис. 3, характеризующих два типа кислородных поверхностных соединений, рассмотрен в [3].

Прогревание в атмосфере азота приводит к диссоциации этого окисла. На рис. 4 приведены две кривые, снятые в опытах с одинаковыми рулонами серебра, обрабатывавшихся в аналогичных условиях при 250° С кислородом. Как видно из сопоставления этих кривых, количество окисла в результате термического разложения уменьшилось примерно на 30%.

Окисел, образованный на рулонах серебра в результате глубокого электрохимического окисления, термически менее устойчив.

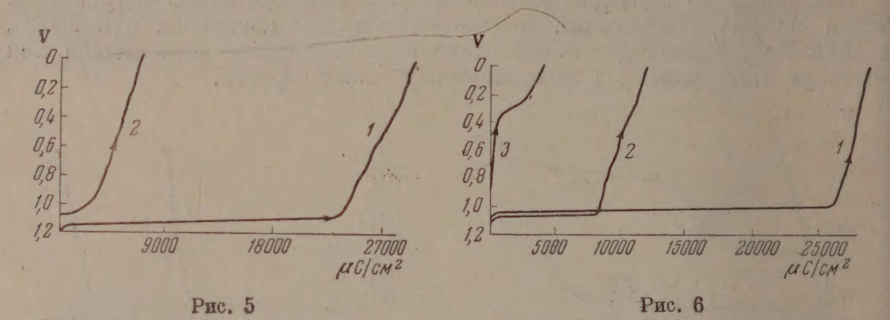


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Кривая *1* характеризует восстановление окисла, образованного при глубоком электрохимическом окислении серебра; кривая *2* характеризует состояние такого окисла после прогрева в атмосфере азота при 300°С в течение 30 мин.

Рис. 6. Кривые заряжения, снятые с рулонов серебра, обработанных в одинаковых условиях кислородом. Кривая *1* характеризует первоначальный окисел, кривая *2* снята с рулона, который был погружен первоначально на $^1/_5$ в щелочь, а затем промыт дестиллированной водой; кривая *3* снята с образца, целиком промытого водой перед снятием кривой заряжения

На рис. 5 сопоставлены кривые заряжения, снятые в опытах с двумя одинаковыми рулонами серебра, которые были предварительно подвергнуты в одинаковых условиях глубокому электрохимическому окислению. Сопоставление кривых показывает, что в результате этого окисел разложился почти нацело.

Таким образом окислы, полученные электрохимически и газовой термической обработкой, электрохимически восстанавливаются при одном и том же потенциале, но термически значительно более устойчив окисел, образующийся при термической кислородной обработке серебра.

Это также указывает на различие в свойствах этих окислов.

Прибавление к азоту восстановителей приводит к усилению разрушения окисла, образующегося при термической кислородной обработке. Такое восстанавливающее действие имеют водород, окись этилена и другие восстановители.

Окисел, образованный термической обработкой серебра газообразным кислородом при 250° С, не растворяется в растворе щелочи, но хорошо растворим в дестиллированной воде. Однако, если серебряный рулон предварительно частично погрузить в 0,1 *N* раствор KOH, то в воде этот окисел уже целиком не растворяется. Это указывает на то, что в растворе щелочи происходили изменения свойств этого окисла, сказывающиеся, в частности, на его растворимости в воде.

На рис. 6 приведены поляризационные кривые, снятые с рулонов серебра, обработанных в одинаковых условиях кислородом, а затем обработанных дестиллированной водой. Видно, что на поверхности рулона (см. кривую *2*) сохранилось некоторое количество окисла. Кривая *3*, снятая с рулона после того, как он был целиком промыт дестиллированной водой; на нем совершенно исчез окисел.

В дестиллированной воде, которой обрабатывались эти рулоны, установлено, наличие ионов серебра. Таким образом в отношении растворимости этот окисел сходен с окисью серебра.

Как было нами установлено, образование окисла на поверхности серебра при воздействии кислорода при 250° C заметно сказывается на свойствах серебра как катализатора реакций окисления. В большинстве случаев образование этого окисла сопровождалось пассивацией катализатора. Вероятно, что в условиях окислительного катализа происходит попеременное его образование и восстановление компонентами реакции. Детальное изучение этого процесса должно способствовать выяснению специфики окислительного катализа на серебре.

ВЫВОДЫ

1. Электрохимическим методом исследовано образование окисла серебра, происходящее на серебряном катализаторе при каталитической окислительной реакции, а также при воздействии на серебро чистого газообразного кислорода. Этот окисел электрохимически восстанавливается при потенциале 1,1—1,2 V против обратимого водородного потенциала.

2. Образование окисла происходит независимо от первоначальных свойств поверхности серебра. После электрохимического восстановления образовавшегося окисла поверхность становится неоднородной, независимо от того, какой она имела характер до образования окисла.

3. Образовавшийся окисел термически диссоциирует в атмосфере азота и восстанавливается водородом и другими восстановителями. Термически он более устойчив, чем окисел, образованный на серебре глубоким электрохимическим окислением. Его образование сопровождается изменением каталитической активности серебра.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Chapman a. W. K. Hall, Proc. Roy. Soc. **A124**, 478, 1929.
2. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, **13**, 1543, 1939.
3. А. А. Раков, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1947.
4. С. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая, Журн. физ. химии, **23**, 136, 1949; С. А. Каменецкая, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1949.
5. И. Н. Влодавец и С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, **25**, 613, 1951.
6. С. Я. Пшежецкий и М. Л. Влодавец, Журн. физ. химии, **24**, 353, 1950.
7. С. М. Файнштейн, Журн. физ. химии, **21**, 37, 1947.
8. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, **27**, 8, 1953.
9. R. Luther a. F. Pokornyi, Zs. anorg. Chem., **57**, 290, 1908.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОГО ПРАВИЛА ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Л. С. Палатник

В предыдущих работах [1, 2] нами было сформулировано обобщенное правило центра тяжести и даны его приложения к исследованию конгруентных и инконгруентных превращений, а также последовательности процессов кристаллизации в многокомпонентных гетерогенных системах.

В настоящей работе предлагается применение обобщенного правила центра тяжести к исследованию многокомпонентных сплавов, содержащих двойные, тройные и более сложные эвтектики из чистых компонентов. В связи с общностью этого правила его можно применять для определения соотношений между массами не только сосуществующих фаз, но и сложных структур, состоящих из кристаллов нескольких фаз, какими, например, являются двойные, тройные и более сложные эвтектики.

Рассмотрим n-компонентную систему, образующую из чистых компонентов целый ряд эвтектик — двойных, тройных и т. д. Найдем соотношение между массами первичных кристаллов и всевозможных эвтектик, образовавшихся в процессе кристаллизации из жидкого расплава состава L $(z_1 z_2 \ldots z_i \ldots z_n)$, где z_i —концентрация в нем i-го компонента системы $(i = 1,2,\ldots n)$. В дальнейшем предполагается, что процессы кристаллизации происходили обратимо.

Обозначим состав высшей эвтектики $e_{123\ldots n}$ через $E\,(x_1\ x_2 \ldots x_n)$, где x_i концентрация i-го компонента в этой эвтектике. Выберем состав жидкого расплава L (или же выберем систему обозначений) так, чтобы в общем случае имела место следующая последовательность кристаллизации первичных кристаллов и эвтектических структур: $A_1, e_{12}, e_{123}, \ldots, e_{12\ldots n-1}), e_{12\ldots n}$, где индексы 1, 2, 3 и т. д. указывают номера компонентов, а число этих индексов указывает на характер кристаллизации — первичной, вторичной, третичной и т. д. (на число фаз-компонентов в данной эвтектике).

В зависимости от положения в концентрационном симплексе n-компонентной системы фигуративной точки L, изображающей состав жидкого расплава L, индексы при A и e будут различными (совместимыми с исходным составом L).

В процессе кристаллизации из жидкой фазы L будут выделяться в указанной последовательности структуры, состав которых можно выразить матрицей концентраций [1,2]:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \ldots x_{1n} \\ 0 & x_{22} & x_{23} \ldots x_{2n} \\ 0 & 0 & x_{33} \ldots x_{3n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 \ldots x_{nn} \end{pmatrix}, \qquad (1)$$

где первый индекс при x_{ij} указывает номер i-го компонента и совпадает с номером строки матрицы, второй индекс — номер j-й структуры (эвтектики) и совпадает с номером столбца матрицы. Нули означают отсутствие компонентов — начиная с номера $i = j + 1$ до n включительно; $x_{11} = 1$ соответствует чистому (первому) компоненту.

Заметим, что в ходе обратимого процесса кристаллизации составы первоначально образовавшихся низших эвтектик в общем случае изменяются так, что соотношения между концентрациями компонентов в низших эвтектиках постепенно приближаются к соотношениям этих же компонентов в соответствующих высших эвтектиках. В результате в конце кристаллизации соотношения между концентрациями компонентов во всех низших эвтектиках должны стать такими же, как и в наивысшей эвтектике. Все это, разумеется, связано с изменением условий равновесия сосуществующих фаз при изменении температуры.

Таким образом, какими бы ни были кривые, поверхности и гиперповерхности кристаллизации эвтектик низшего порядка, окончательный результат обратимого процесса кристаллизации должен оказаться таким же, как если бы указанные кривые, поверхности и гиперповерхности оказались бы прямыми, плоскостями и гиперплоскостями. Последние представляют собой продолжения: прямой, проходящей через точки E и A_1; плоскости, проходящей через точку E и ребро A_1A_2 симплекса; гиперплоскостей, проходящих через точку E и грань $A_1A_2A_3$ или гиперграни — $A_1A_2A_3A_4, \ldots, A_1A_2\ldots A_i$ $(i \leqslant n-2)$ и т. д. Вышесказанное следует из того, что такие прямые, плоскости и гиперплоскости являются геометрическим местом точек симплекса, где соотношения между концентрациями соответствующих компонентов являются постоянными, причем такими же, как это имеет место для наивысшей эвтектики E.

Матрицу (1) заменим расширенной матрицей, в которой, исходя из вышеизложенного, выразим концентрации всех низших эвтектик через концентрации высшей эвтектики:

$$\left(\begin{array}{ccccc|c} \frac{x_1}{x_1} & \frac{x_1}{x_1+x_2} & \frac{x_1}{x_1+x_2+x_3} & \ldots & \frac{x_1}{x_1+x_2+\ldots+x_n} & z_1 \\ 0 & \frac{x_2}{x_1+x_2} & \frac{x_2}{x_1+x_2+x_3} & \ldots & \frac{x_2}{x_1+x_2+\ldots+x_n} & z_2 \\ 0 & 0 & \frac{x_3}{x_1+x_2+x_3} & \ldots & \frac{x_3}{x_1+x_2+\ldots+x_n} & z_3 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & & \frac{x_n}{x_1+x_2+\ldots+x_n} & z_n \end{array}\right) \quad (2)$$

На основании обобщенного правила центра тяжести [1] запишем соотношения между массами первичной (m_1) и эвтектических $(m_{12}, m_{123}, \ldots, m_{123\ldots i}, \ldots, m_{12\ldots n})$ структур:

$$m_1 : m_{12} : m_{123} : \ldots : m_{123\ldots i} \ldots : m_{12\ldots n} = \\ = \frac{\Delta_1}{\Delta} : \frac{\Delta_2}{\Delta} : \frac{\Delta_3}{\Delta} : \ldots : \frac{\Delta_i}{\Delta} : \ldots \frac{\Delta_n}{\Delta}. \quad (3)$$

Детерминанты в соотношениях (3) имеют следующие значения:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{x_1}{x_1} & \frac{x_1}{x_1+x_2} & \ldots & \frac{x_1}{x_1+x_2+\ldots+x_n} \\ 0 & \frac{x_2}{x_1+x_2} & \ldots & \frac{x_2}{x_1+x_2+\ldots+x_n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & \ldots & \frac{x_n}{x_1+x_2+\ldots+x_n} \end{vmatrix} = \frac{x_1x_2\ldots x_n}{x_1(x_1+x_2)\ldots(x_1+x_2+\ldots+x_n)}; \quad (4)$$

$$\Delta_1=\begin{vmatrix} z_1 & \frac{x_1}{x_1+x_2} & \dots & \frac{x_1}{x_1+x_2+\dots+x_n} \\ z_2 & \frac{x_2}{x_1+x_2} & \dots & \frac{x_2}{x_1+x_2+\dots+x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_n & 0 & \dots & \frac{x_n}{x_1+x_2+\dots+x_n} \end{vmatrix} = \frac{(z_1x_2-z_2x_1)\,x_3\dots x_n}{(x_1+x_2)(x_1+x_2+x_3)\dots(x_1+x_2+\dots+x_n)} \quad (4.1)$$

$$\Delta_2=\frac{x_1(x_3z_2-x_2z_3)\,x_4\dots x_n}{x_1(x_1+x_2+x_3)\dots(x_1+x_2+x_3\dots x_n)}; \quad (4.2)$$

. . . .

$$\Delta_i=\frac{x_1x_2\dots x_{i-1}(z_ix_{i+1}-z_{i+1}x_i)\,x_{i+2}\dots x_n}{x_1(x_1+x_2)\dots(x_1+x_2+\dots+x_{i-1})(x_1+x_2+\dots+x_{i+1})\dots(x_1+x_2+\dots+x_n)}; \quad (4.3)$$

. . . .

$$\Delta_n=\frac{x_1x_2\dots x_{n-1}z_n}{x_1(x_1+x_2)\dots(x_1+x_2+\dots+x_{n-1})}. \quad (4.4)$$

Отсюда находим

$$m_1:m_{12}:\dots:m_{12\dots i}:\dots:m_{12\dots n}=$$
$$=\left(\frac{z_1}{x_1}-\frac{z_2}{x_2}\right)x_1:\left(\frac{z_2}{x_2}-\frac{z_3}{x_3}\right)(x_1+x_2):\dots$$
$$\dots:\left(\frac{z_i}{x_i}-\frac{z_{i+1}}{x_{i+1}}\right)(x_1+x_2+\dots+x_i):\dots:\frac{z_n}{x_n}(x_1+x_2+\dots+x_n). \quad (5)$$

Легко убедиться, что сумма величин, стоящих в правой части выражения (5), равна единице (так как $\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta_i}{\Delta}=1$), что может служить проверкой правильности вычислений.

Для фигуративных точек L, лежащих в других полях кристаллизации, легко получить формулы, аналогичные формуле (5).

Из формулы (5) легко вычислить искомые соотношения между массами первичных и эвтектических структур при заданных составах исходного жидкого расплава L (системы) и высшей эвтектики E.

Из формулы (5) можно найти соотношения, соответствующие некоторым частным случаям эвтектической кристаллизации.

1) При отсутствии первичной кристаллизации (фигуративная точка L лежит на гиперповерхности двойных эвтектик):

$$m_1=\left(\frac{z_1}{x_1}-\frac{z_2}{x_2}\right)x_1=0, \text{ откуда } \frac{z_1}{z_2}=\frac{x_1}{x_2}. \quad (6.1)$$

2) Отсутствует вторичная кристаллизация:

$$m_{12}=\left(\frac{z_2}{x_2}-\frac{z_3}{x_3}\right)(x_1+x_2)=0, \text{ откуда } \frac{z_2}{z_3}=\frac{x_2}{x_3}. \quad (6.2)$$

3) Отсутствует i-я кристаллизация:

$$m_{12\dots i}=\left(\frac{z_i}{x_i}-\frac{z_{i+1}}{x_{i+1}}\right)(x_1+x_2+\dots+x_i)=0, \text{ откуда } \frac{z_i}{z_{i+1}}=\frac{x_i}{x_{i+1}}. \quad (6.3)$$

4) Для расплава L эвтектического состава E находим: $m_1=m_{12}\dots=$ $=m_{12\dots n-1}=0$, откуда следует тривиальный результат:

$$z_1=x_1,\ z_2=x_2,\dots,z_i=x_i,\dots z_n=x_n. \quad (6.4)$$

5) Отсутствуют i-я и k-я кристаллизации:

$$m_{12\ldots i} = m_{12\ldots k} = 0,$$

откуда

$$\frac{z_i}{z_{i+1}} = \frac{x_i}{x_{i+1}} \text{ и } \frac{z_k}{z_{k+1}} = \frac{x_k}{x_{k+1}}. \tag{6.5}$$

6) После первичной сразу наступает n-я кристаллизация (отсутствуют низшие — вторичная, третичная, ..., $(n-1)$ — эвтектики):

$$m_{12} = m_{123} = \ldots = m_{123\ldots n-1} = 0,$$

откуда

$$z_2 : z_3 : z_4 : \ldots : z_n = x_2 : x_3 : x_4 : \ldots : x_n. \tag{6.6}$$

7) Отсутствуют низшие эвтектики, кроме i-й (отсутствуют первичная, вторичная, ..., $i-1$, $i+1, \ldots, n-1$ кристаллизации):

$$m_1 = m_{12} = \ldots = m_{12\ldots i-1} = m_{12\ldots i+1} = m_{12\ldots n-1} = 0,$$

откуда

$$z_1 : z_2 : \ldots : z_{i-1} : z_{i+1} : \ldots : z_{n-1} = x_1 : x_2 : \ldots x_{i-1} : x_{i+1} : \ldots : x_{n-1}. \tag{6.7}$$

Рассмотрим теперь задачу, обратную предыдущей. Пусть нам будут известны массы $m_1, m_2, m_3, \ldots, m_n$ первичных кристаллов $A_1(e_1)$ и эвтектик e_{12}, $e_{123}, \ldots$, $e_{123\ldots n}$ и, кроме того, число фаз-компонентов, входящих в каждую из эвтектик*, образовавшихся после кристаллизации из жидкости состава $L(z_1 z_2 \ldots z_n)$. Требуется определить концентрации компонентов $x_1, x_2, \ldots, x_n$ в эвтектике E, при помощи которых можно найти концентрации компонентов во всех остальных низших эвтектиках.

Эту задачу можно решить при помощи векторных уравнений (ср. [1,2]; о векторных уравнениях, векторном пространстве и т. п. см., например, [3]), изображающих состав жидкой фазы L и результат ее кристаллизации:

$$L = z_1 A_1 + z_2 A_2 + \ldots + z_i A_i + \ldots + z_n A_n =$$
$$= m_1 e_1 + m_2 e_{12} + \ldots + m_i e_{12\ldots i} + m_n e_{123\ldots n}, \tag{7}$$

где составы эвтектик выражаются векторными уравнениями:

$$e_1 = A_1 = \frac{x_1}{x_1} A_1,$$
$$e_{12} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} A_1 + \frac{x_2}{x_1 + x_2} A_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots \tag{8}$$
$$e_{123\ldots i} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 + \ldots + x_i} A_1 + \frac{x_2}{x_1 + x_2 + \ldots + x_i} A_2 + \ldots + \frac{x_i}{x_1 + x_2 + \ldots + x_i} A_i,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$e_{123\ldots n} = E = x_1 A_1 + x_2 A_2 + \ldots + x_{n-1} A_{n-1} + x_n A_n.$$

Из выражений (7) и (8) находим связь между известными и искомыми концентрациями

$$z_n = m_n x_n,$$
$$z_{n-1} = m_n x_{n-1} + m_{n-1} \frac{x_{n-1}}{1 - x_n},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

* Допустим, что это оказывается возможным благодаря наличию данных об удельном весе компонентов и достаточно высокой разрешающей способности микроскопа, позволяющей подсчитывать число компонентов в каждой эвтектике. Определение «порядка» эвтектик (числа фаз-компонентов), естественно, усложняется с увеличением числа компонентов в системе.

$$z_i = m_n x_i + m_{n-1}\frac{x_i}{1-x_n} + \ldots + m_i \frac{x_i}{1-x_n-x_{n-1}-\ldots-x_{i+1}}, \tag{9}$$

. . . .

$$z_2 = m_n x_2 + m_{n-1}\frac{x_2}{1-x_n} + m_{n-2}\frac{x_2}{1-x_n-x_{n-1}} + \ldots + m_2\frac{x_2}{1-x_n-\ldots-x_3},$$

$$z_1 = m_n x_1 + m_{n-1}\frac{x_1}{1-x_n} + m_{n-2}\frac{x_1}{1-x_n-x_{n-1}} + \ldots + m_2\frac{x_1}{1-x-\ldots-x_3} + m_1.$$

Откуда находим искомые концентрации эвтектики $E(e_{123\ldots n})$

$$x_n = \frac{z_n}{m_n}; \tag{10.1}$$

$$x_{n-1} = \frac{z_{n-1}}{m_n + \frac{m_{n-1}}{1-x_n}}; \tag{10.2}$$

$$x_{n-2} = \frac{z_{n-2}}{m_n + \frac{m_{n-1}}{1-x_n} + \frac{m_{n-2}}{1-x_n-x_{n-1}}}; \tag{10.3}$$

. . . .

$$x_i = \frac{z_i}{m_n + \frac{m_{n-1}}{1-x_n} + \frac{m_{n-2}}{1-x_n-x_{n-1}} + \cdots + \frac{m_i}{1-x_n-x_{n-1}-\ldots-x_{i+1}}}; \tag{10.i}$$

. . . .

$$x_2 = \frac{z_2}{m_n + \frac{m_{n-1}}{1-x_n} + \cdots + \frac{m_2}{1-x_n-x_{n-1}-\ldots-x_3}}; \tag{10. n-1}$$

$$x_1 = \frac{z_1 - m_1}{m_n + \frac{m_{n-1}}{1-x_n} + \cdots + \frac{m_2}{1-x_n-x_{n-1}-\ldots-x_3}}. \tag{10. n}$$

При этом решение (10.1) подставляется в уравнение (10.2); решения (10.1) и (10.2) — в (10.3); решения (10.1), (10.2),...(10.i) подставляются в (10.$i+1$) и т. д. до уравнения (10.n) включительно.

Например, в случае системы с тройной эвтектикой выражения (10) принимают вид:

$$x_3 = \frac{z_3}{m_3}; \tag{11.1}$$

$$x_2 = \frac{z_2}{m_3 + \frac{m_2}{1-x_3}} = \frac{z_2}{m_3 + \frac{m_2}{1-\frac{z_3}{m_3}}}; \tag{11.2}$$

$$x_1 = \frac{z_1 - m_1}{m_3 + \frac{m_2}{1-x_3}} = \frac{z_1 - m_1}{m_3 + \frac{m_2}{1-\frac{z_3}{m_3}}}. \tag{11.3}$$

При помощи матрицы (2) и соотношений (10) или (11) легко вычислить концентрации компонентов во всех остальных эвтектиках низшего порядка.

Вследствие криволинейности эвтектических линий, поверхностей или гиперповерхностей и близости к ним фигуративных точек концентрационного симплекса иногда возможны «псевдоконгруентные» или «псевдоинконгруентные» обратимые процессы, при которых «выделяются» или «исчезают» первичные кристаллы в эвтектиках (или низших эвтектик в высших).

Следует отметить, что в реальных системах (сплавах) процесс кристаллизации обычно отклоняется от обратимого процесса. При этом соотношения концентраций фаз (компонентов) в i-й эвтектике испытывают колебания на протяжении процесса i -й кристаллизации, и остается зафиксированным непрерывный набор этих концентраций и после охлаждения, хотя и в довольно узких пределах (вытекающих из формы вышеупомянутых эвтектических линий, поверхностей и гиперповерхностей). По указанной причине составы низших эвтектик могут и не достигать вышеуказанных (равновесных) соотношений концентраций фаз (компонентов), соответствующих высшей эвтектике. В таком случае соотношения (5) и (10) окажутся не точными, а приближенными. Нетрудно видеть, что эти соотношения будут, вообще говоря, тем точнее, чем далее отстоит от указанных эвтектических кривых линий, поверхностей и гиперповерхностей фигуративная точка L.

В заключение укажем, что обобщенное правило центра тяжести можно применить также к исследованию эвтектик, состоящих не из чистых компонентов, а из ограниченных твердых растворов, составы которых должны быть известны (заданы).

ВЫВОДЫ

1. «Обобщенное правило центра тяжести» [1, 2] применено для определения соотношений между массами первичных фаз, двойных, тройных и более сложных эвтектик в многокомпонентных эвтектических сплавах, при заданном составе наивысшей эвтектики.

2. То же правило применено для определения составов низших и высших эвтектик по экспериментально найденным массам первичных фаз и эвтектик в многокомпонентных эвтектических сплавах.

3. Рассмотрены общие и частные случаи эвтектической кристаллизации многокомпонентных сплавов.

4. Предсказана возможность «псевдоконгруентных» и «псевдоинконгруентных» обратимых процессов, при которых «выделяются» или «исчезают» первичные кристаллы в эвтектиках и низшие эвтектики в высших при кристаллизации и плавлении многокомпонентных эвтектических сплавов.

Государственный университет
им. А. М. Горького
Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
17.V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник, ДАН, 95, 1227, 1954.
2. Л. С. Палатник и В. М. Конторович, Журн. физ. химии, 28, 1599, 1954.
3. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. 1, Гостехтеоретиздат, стр. 47, 1953.

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ОКИСИ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

А. И. Розловский

О ВОЗМОЖНОСТИ РАСПАДА ОКИСИ АЗОТА В ПЛАМЕНИ

Уже после окончания первой части настоящего исследования [1], выполненной в 1948—1949 гг., Адамс, Паркер и Вулфгард [2] опубликовали краткое сообщение о результатах своих опытов по сжиганию смесей окислов азота. Не приводя подробного описания экспериментов, они в основном дают лишь свои общие заключения о кинетике и предполагаемом механизме реакции в пламени.

Авторы [2] считают определяющей стадией реакции бимолекулярный распад окиси азота с последующим быстрым догоранием образующейся при этом водородо-кислородной смеси. В качестве одного из доказательств они приводят сходство спектров пламен распада NO и взаимодействия $NO + H_2$. Далее, по их мнению, предварительные данные изучения зависимости скорости пламени от давления, с учетом сдвига равновесия в продуктах сгорания, указывают на бимолекулярный характер реакции. Однако, как видно из наших результатов, у смесей, бедных NO, зависимость u_n (p) может отвечать даже первому порядку реакции, и в то же время абсолютные скорости реакции в пламени будут соответствовать тримолекулярному механизму.

Другим доказательством предлагаемого механизма авторы [2] считают совпадение максимумов u_n и T_b при стехиометрическом составе, в то время как у смесей $H_2 + O_2$ максимум u_n сдвинут в сторону избытка H_2. Этот довод также представляется малоубедительным. Из наших измерений следует, что u_n имеет очень пологий максимум, точность определения положения которого невелика. Сравнение же в деталях горения двух смесей, совершенно различного по механизму, возможно только после его подробного изучения. Неясно, какие причины могут вызывать сдвиг максимума, если его положение определять на базе подробных сведений о кинетике обеих реакций и совершенной, еще не созданной теории нормального горения, учитывающей диффузию нескольких активных центров, сильно отличающихся по молекулярному весу, и частично диссоциированных продуктов реакции.

Предварительные измерения температурного коэффициента скорости пламени по [2] указывают на то, что энергия активации реакции в пламени больше 50 *ккал/моль*, однако точного значения авторы не приводят. Единственное указываемое ими численное значение $u_n = 30$ *см/сек* для стехиометрической смеси при $p = 1$ *ата* не очень отличается от наблюденного в наших опытах для $\alpha = 0{,}55$ при $p < 4$ *ата* значения $u_n = 22$ *см/сек*. Напомним, что в этой области u_n практически не зависит от давления.

Авторы считают, что в условиях пламени скорость тримолекулярной реакции, протекающей по механизму Гиншельвуда и сотрудников, будет меньше скорости бимолекулярного распада. Наконец, отсутствие полос радикала NH в спектре пламени авторы также связывают с доказательством бимолекулярного механизма, поскольку эти полосы всегда появляются при добавлении к горящей смеси закиси азота. Однако отсутствие N_2O в реагирующих газах еще не является доказательством невозможности тримолекулярного механизма.

Если исчерпывающее объяснение наблюденных нами значений температурного и барического коэффициентов скорости пламени не может быть дано при помощи имеющихся данных, то обоснованный альтернативный выбор между двумя механизмами реакции: $2NO + H_2$ или $NO + NO$, вполне возможен. На примере горения смеси $NO + H_2$ с $\alpha = 0{,}300$ при $p = 10$ *ата* мы убедились, что предположение о тримолекулярном механизме реакции приводит к хорошему согласию значений энергии активации, вычисленных из температурного коэффициента предпламенной реакции, абсолютного значения ее скорости и абсолютного значения скорости реакции в пламени. В настоящее время мы располагаем достаточно подробными сведениями о кинетике медленного распада окиси азота для аналогичной проверки второго возможного механизма.

СОПОСТАВЛЕНИЕ БИ- И ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

На основании анализа сведений о кинетике распада окиси азота установлено [3], что реакция протекает по двум параллельным механизмам — бимолекулярному и цепному. Цепная реакция возможна только в присутствии катализирующего ее кислорода. В смесях с избытком NO ее скорость много меньше, чем у бимолекулярной; эти скорости становятся соизмеримыми только при концентрациях кислорода, значительно бóльших концентрации окиси азота. Константа скорости бимолекулярной реакции $k_a = 2{,}2 \cdot 10^{14}\, e^{-78200/RT}$ *см³/моль·сек.*

Если использовать значение предэкспоненциального множителя k_a для расчета скорости рассматривавшегося ранее горения смеси с $\alpha = 0{,}300$ при 10 *ата*, то окажется, что наблюденная скорость пламени отвечает значению энергии активации около 61—63 *ккал/моль*, много меньшему экспериментального (для распада). Соответственно, принимая би- и тримолекулярные механизмы реакции, найдем, что в первом случае вычисленная скорость пламени в 5—6 раз ниже экспериментальной, в то время как предположение о тримолекулярном механизме дает значение скорости, большее истинного всего на 25—50%. Следовательно, в пламени скорость тримолекулярной реакции много больше, чем бимолекулярной, а потому протекание первой должно определять суммарную скорость взаимодействия NO с H_2.

Такое соотношение естественно, если учесть, что в рассматриваемых условиях число двойных соударений $NO + NO$ всего в 12,7 раза больше числа тройных соударений $2NO + H_2$, энергия же активации тримолекулярной реакции гораздо ниже, чем у бимолекулярной. В связи с этим существенно выяснить, не изменится ли соотношение би- и тримолекулярных механизмов при более низких давлениях.

Термодинамический расчет дает следующий состав продуктов сгорания стехиометрической смеси при 1 *ата* (в молярных процентах): H_2O—35,10; N_2—27,69; OH—12,15; H_2—11,96; H—6,65; O_2—2,88; O—2,29; N—0,12. Принимаем $T_b = 3073$°K в удовлетворительном согласии со значениями, вычисленными (3100°K) и измеренными экспериментально (3090°K) [2]. Принимаем также, что u_n рассматриваемой смеси мало отличается от наблюденного нами для $\alpha = 0{,}550$ при давлениях от 1,8 до 4 *ата* постоянного значения 22 *см/сек*. У такой смеси $C_m = 0{,}550$ *кал/г·град*, $\check{K}_m = 6{,}05 \cdot 10^{-4}$ *кал/см·сек.град*, $\vartheta = 0{,}953$. В сделанных предположениях тримолекулярный механизм ($s_1 = 3$; $s_2 = 0$; $a_{01} = 1$) дает значение u_n, в 25 раз меньшее экспериментального, а бимолекулярный ($s_1 = 2$; $s_2 = 0$; $a_{01} < 1$) — значение u_n, меньшее еще на 20%.

Такое сопоставление показывает, что при переходе к горению при $p = 1$ *ата* смеси, имеющей сильно диссоциированные продукты сгорания, мы сталкиваемся с теми же трудностями, с которыми встречались при попытках определить температурный и барический коэффициенты скорости пламени. При этом экспериментальное значение скорости реакции в пламе-

ни оказывается много бо́льшим, чем при взаимодействии по простому тримолекулярному механизму, повидимому, за счет возникновения реакционных цепей в присутствии больших концентраций высокоактивных радикалов. Однако бимолекулярный механизм совершенно недостаточен для объяснения горения и при атмосферном давлении. Трудно сказать, можно ли подобрать такие смеси NO с H_2, у которых при слабой диссоциации продуктов сгорания скорость бимолекулярной реакции была бы выше скорости конкурирующей с ней тримолекулярной, однако если это и возможно, то сомнительно, чтобы для таких смесей удавалось получить стационарное пламя.

За последние годы в литературе по горению обсуждался вопрос о возможности существования стационарного пламени распада окиси азота в связи с ее эндотермической природой [4]. В работе Гиршфельдера, Кэртисса и Кэмпбелл [5] приводятся значения нормальной скорости гипотетического пламени для этой реакции, предсказанные авторами на основании разработанной ими теории.

Авторы [2] сообщают предварительные результаты своих опытов по изучению распада окиси азота в пламени бунзеновской горелки. NO с трудом поджигается, требуя при этом предварительного подогрева до 1300° К. Для этого состояния (при 1 *ата*) по [2] $T_b = 3020$°K, что совпадает с результатами и наших вычислений. Пламя трудно стабилизировать, его скорость авторы [2] не смогли точно измерить и оценивают в несколько *см/сек* по отношению к несгоревшему газу при комнатной температуре.

При указанных условиях мы нашли для продуктов сгорания: N_2—45,13; O_2—41,29; O—7,92; NO—5,49; N—0,96; $C_m = 0,308$ *кал/г·град*, $K_m = 2,85 \cdot 10^{-4}$ *кал/см·сек·град*. Принимая $\vartheta = 1$, получаем $u_n =$ [illegible],6 *см/сек*. в качественном согласии с результатами опытов [2]. В то же время по расчетам [5] при предварительном подогреве до 1292 °K температура горения составляет 3400°K, $u_n = 34$ *см/сек*. Следует оговорить, что вычисленное нами значение u_n несколько занижено, поскольку мы не учитывали цепной реакции распада NO, в то время как в зоне реакции концентрация кислорода будет значительной. Однако нужно учесть, что в работе Гиршфельдера и сотрудников этот эффект также не учтен. Напомним далее, что скорость цепной реакции становится соизмеримой со скоростью бимолекулярной только при $O_2/NO \approx 4$, и это соотношение мало зависит от температуры [3].

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ НОРМАЛЬНОГО ГОРЕНИЯ

Изложенные факты подтверждают возможность изучения кинетики взаимодействия в пламени для смесей, не образующих сильно диссоциированных продуктов реакции, методами теории нормального горения Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого. Эта теория дает правильное описание комплекса процессов теплопередачи, диффузии и химического превращения, осуществляющихся в пламени. Допускаемые при этом приближения и упрощения не являются слишком грубыми и не вносят принципиальных искажений в описание процесса нормального горения.

Однако существенной слабостью этой теории, равно как и всякой другой современной теории нормального горения, является невозможность даже приближенной оценки влияния диссоциации продуктов сгорания на закономерности горения. Это осложнение, на наш взгляд, носит принципиальный характер и не может быть преодолено на базе исправления и уточнения существующих теорий, а требует гораздо более детальных сведений о кинетике реакций радикалов и атомов при высоких температурах в сложных многокомпонентных системах.

В своем развитии теория нормального горения прошла большой путь: от первоначальных наивных попыток предсказывать нормальную скорость пламени горючей смеси на базе представлений о существовании постоянной

температуры воспламенения до ее современного состояния — метода изучения кинетики высокотемпературных процессов, не доступных исследованию другими средствами. Сейчас мы начинаем убеждаться, что решение таких задач в общем случае не может быть выполнено при помощи имеющихся сведений о кинетике высокотемпературных процессов, поскольку при горении смесей с сильно диссоциированными продуктами реакции мы перестаем понимать, к какой определяющей реакции и к каким условиям относятся наши измерения скорости химического превращения.

В то же время вычисление абсолютного значения величины Φ_m в пламени попрежнему дает правильные, по крайней мере, по порядку величины результаты, однако никакие закономерности для влияния температуры, исходного состава и давления на скорость реакции уже не могут быть установлены. Изменение каждого из этих факторов может сопровождаться изменением состава в зоне максимальной скорости реакции, содержащей продукты диссоциации, которое не может быть учтено при помощи имеющихся недостаточных сведениях об этих процессах. Мы попадаем в своеобразный тупик: главным препятствием в разработке кинетики высокотемпературных реакций в пламени как-раз оказывается сама недостаточность сведений по этому вопросу. И таково положение с большинством наиболее интересных горючих смесей, имеющих высокие температуры горения.

Необычно высокий эффективный температурный коэффициент скорости реакции в пламени у смесей $NO + H_2$, близких к стехиометрическим, на самом деле, характеризует не только (а возможно, и не столько) истинную энергию активации определяющей реакции, но и значительный рост концентрации активных продуктов диссоциации. Это влияние может искажать закономерности простейшего тримолекулярного механизма неосложненной реакции в чистых смесях $NO + H_2$ и даже становиться доминирующим по отношению к исходному процессу. Аналогичным образом эффективный барический коэффициент характеризует также и влияние давления на изменение концентрации активных продуктов в зоне максимальной скорости реакции.

Абсолютные значения скорости реакции в пламени соответствуют тримолекулярному механизму $2NO + H_2$ только для смесей со слабо диссоциированными продуктами сгорания (высокое давление, низкая T_b). Понижение давления и приближение к стехиометрическому составу, увеличивая диссоциацию, приводят к увеличению скорости реакции в пламени в десятки и сотни раз по сравнению с вычисляемой из механизма Гиншельвуда в связи с протеканием реакции по иному, вероятно, цепному механизму.

Изложенные соображения не дают никаких оснований для пессимистических выводов о судьбах теории нормального горения. Заключение об ограниченности ее возможностей на данном этапе развития предостерегает нас только от скороспелых необоснованных заключений о кинетике реакции в пламени, имеющей сложный неизученный механизм, и от далеких экстраполяций кинетических закономерностей в высокотемпературную область. В то же время и в современном несовершенном состоянии теория горения позволяет делать правильные, по порядку величины, определения абсолютных значений скорости реакции в пламени, вне зависимости от истинной кинетики, необходимые для практически важных оценок теплонапряженности. Не следует также недооценивать и возможность изучения кинетики в области умеренных температур горения для смесей со слабо диссоциированными продуктами сгорания.

В связи с изложенным нам представляется сомнительным выбор задач целого направления исследований процессов горения, развивающегося за последние годы рядом выдающихся исследователей [4]. Ставя основной целью по возможности точное решение уравнений теплопроводности и диффузии в пламени (с широким применением численных методов и электронных вычислительных машин), эти исследования упускают из виду несовер-

шенство наших сведений о кинетике высокотемпературных реакций, играющей главную роль в определении закономерностей горения.

Мы полагаем, что при нынешнем состоянии теории горения такие уточнения имеют второстепенную ценность. В тех случаях, когда кинетика реакции не осложнена протеканием неизученных или вообще неизвестных реакций, простая теория Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого дает результаты, хорошо согласующиеся с опытными. Поэтому внимание исследователей целесообразно направить не столько на уточнение приближенных решений дифференциальных уравнений горения, сколько на глубокое изучение химизма реальных процессов в пламенах, кинетики элементарных реакций, а также определение истинной структуры и состава зоны пламени, определяющей величину нормальной скорости.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ $NO + H_2$

Возвращаясь к вопросу о механизме реакции в пламени $NO + H_2$, необходимо обратить внимание на то, что если тримолекулярный механизм достаточно обоснован работами Гиншельвуда и сотрудников, то вопрос о продуктах этой реакции оставался до настоящего времени открытым. Гиншельвуд и Грин считали возможным один из двух механизмов:

$$2NO + H_2 = N_2 + H_2O_2 + 66{,}8\ \textit{ккал / моль},\quad H_2O_2 + H_2 = 2H_2O; \qquad \text{(I)}$$

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O + 52{,}6\ \textit{ккал / моль},\quad N_2O + H_2 = N_2 + H_2O. \qquad \text{(II)}$$

Шумахер [6] отдает предпочтение первому механизму, с чем, как нам кажется, можно согласиться уже на основании указаний [2] о появлении полос NH в спектре пламени в присутствии N_2O. Нельзя, однако, безоговорочно исключить и третий механизм, включающий образование гидроксила:

$$2NO + H_2 = N_2 + 2OH + 55{,}1\ \textit{ккал / моль},$$
$$OH + H_2 = H_2O + H, \qquad \text{(III)}$$
$$H + H + M = H_2 + M,$$
$$H + NO = HNO \quad \text{(см. ниже)},$$

с последующей рекомбинацией радикалов HNO (возможно, гетерогенной).

Вопрос об образовании гидроксила было бы интересно решить на основании изучения спектров поглощения для смеси, реагирующей в предпламенной области. Так обстоит дело при умеренных температурах, при которых радикалы OH и HNO либо не образуются в значительных количествах, либо имеют низкую реакционную способность.

Радикал HNO давно фигурирует в теории гетерогенно-каталитического окисления аммиака в качестве возможного промежуточного продукта. Его образование при взаимодействии атомарного водорода с окисью азота было продемонстрировано Гартеком [7]. Тэйлор и Тэнфорд [8] считают HNO одним из промежуточных продуктов взаимодействия NO и H_2, фотосенсибилизированного ртутью, осуществляющегося при низких температурах за счет образования атомарного водорода. Поэтому можно ожидать, что любые добавки, способствующие образованию атомарного водорода, например кислород при умеренных температурах, будут ускорять и реакцию раскисления окиси азота водородом.

В схеме (см. [8]) радикалы HNO разлагаются, не образуя реакционных цепей, что, вероятно, справедливо для низких температур. Авторы [2] исключают присутствие радикалов HNO в пламени ввиду возможности при этом реакции

$$NO + HNO = OH + N_2O,$$

которую они отвергают из-за указанного отсутствия в пламени N_2O. Мы полагаем, что радикалы HNO все же образуются в пламени у смесей с сильно диссоциированными продуктами сгорания и обеспечивают возможность цепного механизма реакции при высоких температурах.

При наличии внешнего источника активных центров, каким является диффузия из зоны диссоциированных продуктов сгорания, возможно образование цепи реакций без участия закиси азота:

$$H + NO = HNO, \quad (1)$$
$$NO + HNO = HO_2 + N_2, \quad (2)$$
$$HNO + HNO = N_2 + H_2O_2, \quad (3)$$
$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH, \quad (4)$$

либо

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H, \quad (4a)$$
$$OH + H_2 = H_2O + H. \quad (5)$$

Реакции (1), (2), (4) и (5) являются основными звеньями цепи, три из них [кроме (2)] установлены прямыми опытами при изучении окисления водорода окисью азота и кислородом. Участие малоактивного радикала HO_2 в окислении водорода становится возможным при высоких температурах [9]. Обрыв цепей осуществляется при реакции (3) и рекомбинации атомарного водорода.

Реакция (4) имеет довольно высокую энергию активации — 24 *ккал/моль*. Повидимому, энергия активации реакции (2) еще больше, и она осуществляется только при температурах пламени. Реакция обрыва цепи (3) конкурирует с реакцией ее продолжения (2). Образование N_2O при горении представляется маловероятным, если учесть известные факты о сравнительной легкости распада этого окисла. Дальнейшее изучение свойств радикала HNO при высоких температурах позволит дать оценку обоснованности предлагаемой схемы.

Косвенное подтверждение участия радикала HNO в цепной реакции между окисью азота и водородом дают результаты опытов [2] по изучению горения смесей NO с NH_3. Несмотря на более низкие температуры горения, эти смеси легче поджигаются и имеют значительно бо́льшие u_n. Предлагаемый авторами механизм включает легко осуществляющуюся реакцию

$$NO + NH = N_2 + OH.$$

Можно полагать, что элементарная реакция раскисления окиси азота приводит к образованию молекулы N_2, в связи с чем устраняется необходимость преодолевать энергетический барьер, обусловленный высокой энергией диссоциации азота. Поэтому следует ожидать, что молекула NO будет легче всего взаимодействовать с радикалами, содержащими атом азота.

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКИСИ АЗОТА

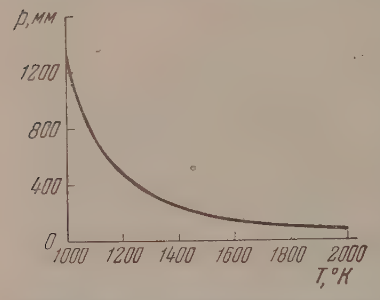
В области умеренных температур, при которых тримолекулярный механизм реакции $NO + H_2$ вряд ли вызывает сомнения, можно предсказать возможность самовоспламенения этих смесей и вычислить их критические условия по методу Д. А. Франк-Каменецкого [10], считая энергию активации равной 47,8 *ккал/моль*. Результаты этих вычислений представлены на рисунке (стр. 1450) для условий опытов Хиншельвуда и сотрудников, проводившихся в сферической колбе с объемом 300 *см*^{3} для смеси с $\alpha = 0{,}667$. Поскольку в этих опытах температура не превышала 1100°K, а давление — 600 *мм*, авторы не обнаружили самовоспламенения смесей окиси азота, хотя, не зная о такой возможности, они вплотную подошли к критической области.

Любопытно сопоставить критические условия самовоспламенения смесей $NO + H_2$ с данными Я. Б. Зельдовича и Ю. Х. Шаулова о горении па-

4

ров метилнитрата [11]. Продукты реакции при постоянном давлении, равном атмосферному, содержат около 70% азота в виде NO. Напротив, сжигание в жестком сосуде приводит к полному раскислению связанного азота. При этом реакция протекает в две стадии с последовательным распространением двух пламен.

После прохождения первого пламени продукты реакции нагреваются за счет адиабатического сжатия, приводящего, как известно, к возникновению значительного градиента температуры [12]. При этом горючие продукты неполного сгорания воспламеняются в центре колбы, и распространение второго пламени приводит к окончательному раскислению всего связанного азота. Изменение методики опыта, устраняющее адиабатическое сжатие продуктов сгорания, приводило к исчезновению второго пламени.



Критические условия воспламенения смеси $2NO + H_2$ в сферическом сосуде диаметром 8,3 *см*

Выше было показано [1], что горение смесей окиси азота, содержащих добавки метана, происходит со скоростями того же порядка, что и для чисто водородных. Можно полагать, что и критические условия воспламенения таких смесей будут сходны. Как показали Я. Б. Зельдович и Ю. Х. Шаулов, в первом пламени метилнитрата развивается температура порядка 1300°К. Из рисунка видно, что при 50 *мм* — начальном давлении этих опытов — самовоспламенение смесей окиси азота еще невозможно.

К концу распространения первого пламени давление растет примерно в 20 раз, при этом адиабатическое сжатие повышает температуру в центре сосуда до 2500°К. Критическое давление воспламенения продуктов реакции первого пламени для рассматриваемых опытов в сделанных предположениях должно составлять 70—100 *мм*. Надо полагать, что, разбавляя пары метилнитрата инертным газом и понижая тем самым температуру продуктов горения, можно предотвратить возникновение второго пламени. Варьируя начальное давление смеси и содержание инертного разбавителя, можно определить критические условия воспламенения в продуктах реакции первого пламени.

Было бы интересно провести также прямое определение критических условий воспламенения смесей $NO + H_2$. Учитывая флегматичность этих смесей, было бы целесообразно проводить такое исследование методом адиабатического сжатия горючей смеси быстрым газовым потоком, в принципе сходным с описанным в работе Я. Т. Гершаника, Я. Б. Зельдовича и А. И. Розловского [13], или в аналогичной металлической установке, допускающей изучение процесса при высоких давлениях и температурах.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что предположение об определяющей роли реакции распада NO в пламени смесей $NO + H_2$ не может быть достаточно обосновано наблюдаемыми закономерностями распространения пламени.

2. Абсолютные значения скорости реакции в пламени смеси со слабо диссоциированными продуктами реакции находятся в хорошем согласии с вычисленными из тримолекулярного механизма, в то время как скорость бимолекулярного распада NO в этих условиях еще недостаточна для объяснения наблюденных скоростей горения. У смесей с сильно диссоциированными продуктами сгорания скорость реакции в пламени значительно больше вычисляемой из тримолекулярного механизма, но скорость бимолекулярной реакции при этом еще меньше. Отсюда следует, что реакция

в пламени при высоких T_b и низких p протекает по цепному механизму, а бимолекулярный распад не реализуется в пламени ни при каких условиях.

3. Вычислена скорость пламени распада NO, качественно согласующаяся с экспериментальной; расчеты [5] дают сильно завышенные u_n для этой реакции.

4. Дана оценка перспектив развития теории нормального горения для реальных процессов, осложненных диссоциацией продуктов сгорания.

5. Предложен цепной механизм реакции для горения смесей $NO + H_2$ в условиях сильной диссоциации продуктов реакции.

6. Вычислены критические условия воспламенения для смесей $NO + H_2$. Результаты расчетов качественно подтверждают трактовку двухстадийного механизма горения метилнитрата.

Академия наук Азерб.ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
24. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **30**, 912, 1956.
2. G. K. Adams, W. G. Parker a. H. G. Wolfhard, Discuss. Farad. Soc., № 14, 97, 1953.
3. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **30**, 1349, 1956.
4. M. Evans, Chem. Rev., **51**, 363, 1952.
5. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss a. D. E. Campbell, Journ. Phys. Chem., **57**, 403, 1953.
6. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Dresden — Leipzig, 1938.
7. P. Harteck, Ber., **66**, 423, 1933.
8. H. A. Taylor a. C. Tanford, Journ. Chem. Phys. **12**, 47, 1944.
9. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, 1949.
10. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, **13**, 738, 1939.
11. Я. Б. Зельдович и Ю. Х. Шаулов, Журн. физ. химии, **20**, 1359, 1946.
12. H. Mache, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, Leipzig, 1918.
13. Я. Т. Гершаник, Я. Б. Зельдович и А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **24**, 85, 1950.
14. F. Kaufman a. J. K. Kelso, Journ. Chem. Phys., **23**, 1702, 1955.

Примечание при корректуре. Согласно последнему сообщению Кауфмана и Келсо [14], распад NO в широком интервале изменения условий опыта протекает по второму порядку с энергией активации 64 *ккал/моль*, причем ее скорость не зависит от концентрации кислорода. Эти кинетические закономерности, с неопределенным физическим смыслом, представляются сомнительными как в свете данных предшествующих исследований, так и ввиду несоответствия механизму реакции. Заниженное значение A при предэкспоненциальном множителе, меньшем на 2 порядка величины, чем в работе Вайза и Фреча (см. [3]), тем менее убедительно, что в координатах $\lg k - 1/T$ данные [14] укладываются на ту же прямую, что и для всех предшествующих исследований.

Следует иметь в виду, что при использовании новых (сомнительных) данных [14] вычисленное значение u_n пламени распада NO окажется еще меньше и станет неправдоподобно малым, а вычисляемая скорость взаимодействия $NO + H_2$ по гипотетическому бимолекулярному механизму [2] будет еще меньше экспериментального значения.

О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ МЕДНЫХ АНОДОВ В H_3PO_4

С. И. Кричмар, Л. А. Шапунов и В. П. Галушко

В ряде работ, посвященных вопросам электрохимической полировки меди и медных сплавов, обсуждаются причины возникновения предельного тока на вольтамперных кривых. Большинство авторов склонно полагать, что причиной появления предельного тока является образование у поверхности металла слоя насыщенного раствора продуктов реакции [1]. А. В. Фортунатов и А. В. Финкельштейн считают возможным образование в этих условиях окисных слоев [2]. Во многих работах упоминается также о своеобразной пассивности анода [3].

Для выяснения причины появления предельного тока в случае электрополировки меди и медных сплавов в растворах H_3PO_4 мы изучали изменение дифференциальной емкости электрода с потенциалом при одновременном снятии вольтамперной кривой. Как известно, этот метод широко использован в ряде работ для обнаружения адсорбционных и пассивирующих слоев [4, 5].

Емкость двойного слоя измерялась нами по методу сравнения. Частота переменного тока в опытах равнялась 3,5 *кгц*. Потенциал анода измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду при помощи электронного потенциометра. В качестве анодов применялись вертикально расположенные стерженьки из электролитической меди, $\alpha+\beta$-латуни и алюминиевой бронзы. Рабочая поверхность равнялась 0,3—0,4 *см*². Для очистки поверхности анода электрод подвергался 30-минутной полировке в 10 *М* растворе H_3PO_4. Катодом служила медная пластинка с рабочей поверхностью примерно в 40 *см*².

Результаты экспериментов представлены на рис. 1—4. Как видно из приведенных данных, для всех рассматриваемых случаев кривая c—φ имеет резкий максимум, отвечающий началу площадки предельного тока (0,15—0,20 V по нормальному каломельному электроду) c_φ. Для высоких концентраций ортофосфорной кислоты (5—15 *моль/л*) (рис. 1), при которых протекает процесс полировки, величина емкости в области потенциалов, соответствующих предельному току, значительно ниже, чем первоначальная ($\varphi=+0,04$ V по нормальному каломельному электроду). Далее, в области потенциалов 1,3—1,5 V наблюдается второй максимум емкости.

Отмеченные особенности кривых дают основание предполагать образование пленок твердой фазы на поверхности анода в области предельного тока. Образование площадки предельного тока на i— φ-кривой может быть объяснено тогда следующим образом.

По мере роста плотности тока и повышения потенциала анода непосредственно у его поверхности возрастает концентрация продуктов реакции и при некотором потенциале, наконец, достигает насыщения. Дальнейшее незначительное повышение потенциала вызывает образование твердой фазы на аноде, на что указывает первый максимум на кривой емкость — потенциал. Теперь повышение потенциала не может вызвать возрастания силы тока, так как процесс лимитируется скоростью отвода продуктов реакции от анода. Скорость отвода зависит от концентрации продуктов непосредственно у анода, последняя же постоянна и соответствует насыщению. Поэтому в области предельного тока концентрационная поляризация не может изменяться по мере повышения потенци-

ала; рост потенциала обусловлен падением напряжения на твердой пленке. Таким образом независимость плотности тока от потенциала в этих условиях может быть объяснена либо уменьшением числа и диаметра пор в пленке, либо ее утолщением, либо и тем и другим одновременно. Во всех

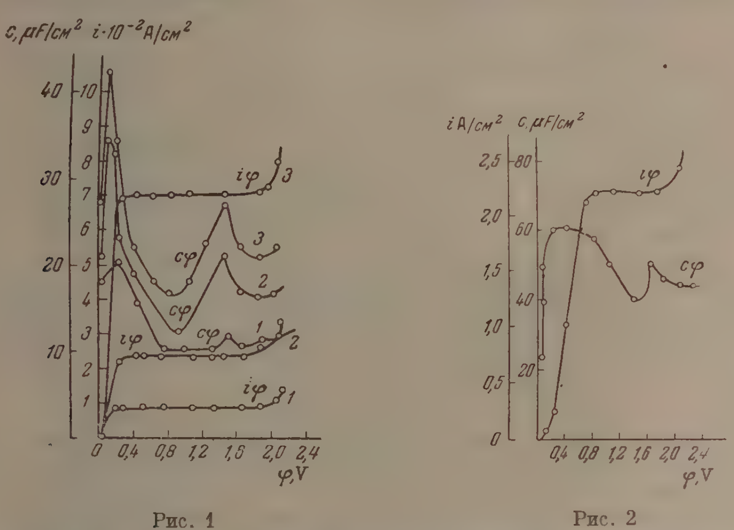


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кривые i—φ и c—φ для случая растворения меди в ортофосфорной кислоте различных концентраций: *1 — 15 моль/л*; *2 — 10 моль/л*; *3 — 5 моль/л*

Рис. 2. Кривые растворения меди в 1*М* H_3PO_4

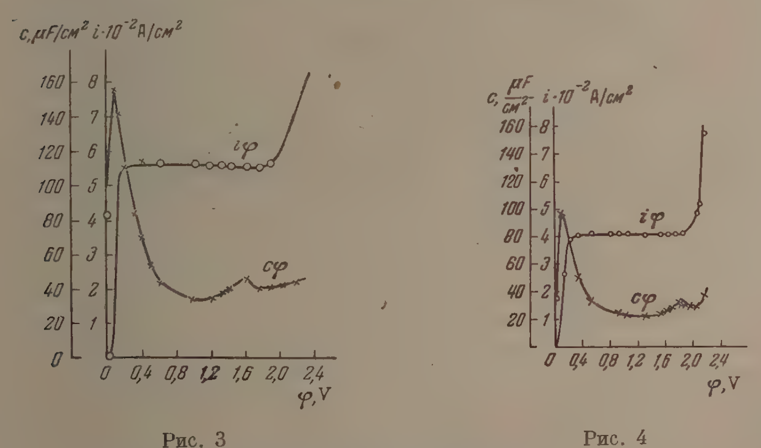


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Кривые растворения $\alpha+\beta$-латуни в 10 *М* H_3PO_4

Рис. 4. Кривые растворения алюминиевой бронзы в 10 *М* H_3PO_4

случаях должно иметь место падение емкости вдоль площадки предельного тока, что в действительности и наблюдается на опыте.

При снятии вольтамперных кривых в области предельного тока очередное повышение напряжения на ячейке вызывает кратковременное возрастание тока выше предельного. Однако в дальнейшем ток быстро достигает первоначального значения.

Так как скорости перехода металла в раствор и отвода продуктов реакции равны, добавочное количество вещества, вызывающее возрастание со-

противления пленки при изменении напряжения, может быть введено в слой только за счет временного превышения скорости растворения над скоростью отвода продуктов. Это обстоятельство также подтверждает вышеизложенные соображения.

Второй максимум, наблюдаемый при 1,4—1,6 V, предшествует области выделения кислорода и, возможно, указывает на образование окисного слоя на поверхности металла.

Что касается толщины образующихся пленок, то, учитывая, что в области предельного тока емкость падает примерно в два раза по сравнению с первоначальной, и, полагая порядок диэлектрической постоянной равным 10, будем иметь $l \sim 10^{-7}$ *см*. Окисные слои, наблюдаемые при более высоких потенциалах, вероятно, несколько тоньше.

Следует отметить, что в отличие от картины, наблюдаемой при высоких концентрациях, максимум на кривой $c - \varphi$ для 1 *моль/л* H_3PO_4 выражен слабее, а величина дифференциальной емкости в области предельного тока остается выше, чем при равновесном потенциале (40 mV по нормальному каломельному электроду). Образующаяся в этих условиях пленка имеет другую природу, чем, вероятно, объясняется отсутствие полировки при низких концентрациях H_3PO_4.

ВЫВОДЫ

На основании измерений дифференциальной емкости электрода при различных значениях анодного потенциала высказано предположение о существовании тонкой пленки продуктов реакции в области площадки предельного тока для случаев электрохимической полировки меди и ее сплавов в растворах ортофосфорной кислоты.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз., М.,1948; Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон, Электрохимическое полирование сталей, Ленгиз, Л., 1951.
2. А. В. Фортунатов и А. В. Финкельштейн, ДАН, **90**, 823, 1953.
3. П. В. Щиголев, Н. Д. Томашев, ДАН, **100**, 327, 1955.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
5. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, **27**, 1195, 1953.

К ВОПРОСУ О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ ВОДА — ГАЗ

А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и М. А. Герович

ВЫВОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Существенное значение для решения ряда электрохимических задач имеет определение разности потенциалов на границе между водными растворами электролитов и газовой фазой *, часто обозначаемой через χ. Эта величина, как и всякая другая отдельная разность потенциалов (гальвани-потенциал), не может быть найдена непосредственно из опыта, который дает только величины $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$, характеризующие изменение величины χ при изменении состава поверхностного слоя. Систематические исследования растворов неорганических электролитов, проведенные А. Н. Фрумкиным [1], показали, что величина χ в случае разбавленных растворов мало изменяется с природой электролита. Однако в случае растворов, содержащих слабо гидратированные анионы большого радиуса, как, например, J^- в не слишком малых концентрациях, наблюдается сдвиг χ в положительную сторону по сравнению с разбавленными растворами таких электролитов, как H_2SO_4 или KCl, указывающих на преимущественное проникновение аниона в поверхностный слой раствора. Наличие последнего подтверждается также измерениями поверхностного натяжения. В качестве примера укажем, что величина изменения χ при переходе от 0,01 N KCl к 2 N KJ составляет около 0,05 V **. Аналогичного эффекта в случае катионов наблюдать не удается; так, χ-потенциалы растворов солей Cs и Na практически совпадают. Положительные (если относить их к 0,01 N KCl) и притом несколько большие по своей абсолютной величине значения $\Delta\chi$ наблюдаются в случае растворов неорганических кислот, как, например, $HClO_4$ или HBr. В этом случае необходимо принять для адсорбированной ионной пары H^+, A^-, где A^-—анион кислоты, преимущественную ориентацию отрицательно заряженного компонента в сторону газовой фазы. Эти опытные данные послужили основанием для предположительного утверждения об аналогичной ориентации молекулы воды [2]. Если допустить, что кислородные атомы в воде в среднем находятся ближе к газовой фазе, чем водородные, то χ_{H_2O}, т. е. χ-потенциал достаточно разбавленных растворов поверхностнонеактивных электролитов, например KCl, должен быть положительным. Это допущение позволяет истолковать изменения χ, наблюдаемые при введении в водные растворы поверхностно-активных органических тел. Так, при переходе от воды к растворам спиртов χ-потенциал сдвигается в отрицательную сторону; переход от спиртов к простым эфирам приводит к дальнейшему сдвигу χ в отрицательную сторону, доходящему в сумме до —0,5 ÷ —0,6 V. Расположение молекул воды, спиртов и эфиров в поверхностном слое

* Под «газовой фазой» здесь и в дальнейшем подразумевается водяной пар, воздух или любой другой газ, присутствие которого не вызывает появления посторонних молекул в поверхностном слое воды в концентрации, которая могла бы повлиять на величину χ-потенциала.

** В цитированной работе приведены значения потенциалов газ — раствор, поэтому здесь стоят знаки, обратные указанным в [1].

можно себе представить схематически следующим образом, в соответствии с тем, что хорошо известно об ориентации молекул с полярной группой и углеводородной цепью из данных по поверхностному натяжению:

```
∓  O  ∓      R          R   R
  / \        | ±      ±\ /±
 H   H       O          O
              \±
               H
```

Таким образом замена связи O—H, ориентированной отрицательным концом в сторону газовой фазы, на связь O—R, ориентированную в ту же сторону положительным концом, приводит к изменению χ-потенциала на величину порядка —0,3 V. Так как, с другой стороны, степень ориентации во втором случае, вероятно, больше, чем в первом, то составляющая χ-потенциала, определяемая каждой O—H связью воды, вряд ли превышает 0,1 V. Отсюда следует, что χ-потенциал воды должен иметь небольшое положительное значение порядка 0,1—0,2 V.

В дальнейших теоретических и экспериментальных работах были получены данные, заставившие заново вернуться к вопросу о знаке и величине χ_{H_2O}. Данные эти основываются на двух принципиально различных способах рассмотрения этого вопроса, в соответствии с чем мы разобьем их на две группы. Остановимся сначала на тех работах, в которых были использованы результаты исследования поверхностных свойств водных растворов.

Электрокапиллярные измерения. Существенное значение для определения знака χ_{H_2O} имеет сопоставление значений $\Delta\chi$ на границе раствор — воздух со значениями смещения максимума электрокапиллярной кривой при переходе от разбавленных водных растворов неорганических электролитов к растворам, содержащим адсорбирующиеся органические вещества [3].

Если мы обозначим потенциал максимума электрокапиллярной кривой (потенциал нулевой точки), измеренный относительно каломельного или водородного электродов, в случае воды, не содержащей посторонних адсорбируемых веществ, — через E_1, ту же величину в случае раствора органического вещества, например, амилового спирта или тиомочевины, — через E_2, то величина $E_2—E_1$ выразит, очевидно, изменение разности потенциалов ртуть—раствор, а величина $E_1—E_2$ изменение разности потенциалов раствор — ртуть, вызванное заменой молекул воды на молекулы органического вещества в отсутствие ионных двойных слоев. Величина $E_1—E_2$ вполне сравнима со значениями $\Delta\chi$, рассмотренными выше. Действительно, разность потенциалов раствор — ртуть в максимуме электрокапиллярной кривой можно разложить на две составляющие, из которых одна зависит от распределения плотности электронного облака у поверхности металла, другая же — от ориентации диполей молекул растворителя или адсорбированных растворенных веществ. Если считать в первом приближении первую из этих величин не зависящей от природы раствора, вторую же обозначить через χ^{Hg} то, очевидно,

$$\Delta\chi^{Hg} = \chi^{Hg}_{раств} - \chi^{Hg}_{H_2O} = E_1 - E_2. \quad (1)$$

Сопоставление величин $\Delta\chi^{Hg}$ и $\Delta\chi$ представляет интерес *, так как позволяет привести дополнительные аргументы в пользу выводов об ориентации молекул, полученных ранее, используя особенности адсорбционных про-

* В цитированных работах адсорбционные потенциалы, наблюдаемые на границе со ртутью, характеризованы величиной ε_{Hg}. В использованных здесь обозначениях величина $\varepsilon_{Hg} = E_2 - E_1$, т. е. имеет знак, обратный величине $\Delta\chi^{Hg}$. Мы выбрали здесь иной знак интересующей нас величины, чтобы сделать возможным сопоставление со значениями χ для границы раствор — воздух, сохраняя для χ истолкование знака, принятое в настоящее время в литературе.

цессов, протекающих на границе раствора со ртутью [4]. В случае границы раствор — газ у нас имеются вполне определенные представления о знаке χ, обусловленном ориентацией молекул, для случая органических тел, содержащих полярные связи С—О или С=О (простые и сложные эфиры, кетоны). Адсорбционное поведение алифатических спиртов, кетонов, эфиров на границе раствор — ртуть настолько сходно с их поведением на границе раствор — газ, что выводы эти могут быть несомненно перенесены и на границу раствор—ртуть *. Отсюда вытекает, что величина χ^{Hg} для случая растворов, например ацетона, этилового эфира или этилацетата, имеет отрицательное значение.

С другой стороны, можно с большой уверенностью утверждать, что на границе со ртутью молекулы соединений, содержащих двувалентную серу или галогены, особенно бром и иод, ориентируются этими отрицательно заряженными атомами по направлению к металлической фазе. Это следует, в частности, из большого возрастания энергии адсорбции такого рода соединений при переходе от границы раствор — газ к границе раствор — ртуть, необъяснимого, если не предположить тесного взаимодействия между атомами S, Br, J и поверхностью ртути. Отсюда вытекает, что величина $\chi^{Hg}_{раств}$ в случае растворов, содержащих тиосоединения и галогениды в концентрациях, достаточных для того, чтобы процесс адсорбции обеспечил заполнение поверхности раздела молекулами указанных соединений, положительна.

Из электрокапиллярных измерений следует, что величина $\chi^{Hg}_{H_2O}$ лежит между значениями $\chi^{Hg}_{раств}$, характеризующими растворы галогенидов, с одной стороны, и алифатических и кислородсодержащих соединений — с другой, что позволяет фиксировать на основании вышеизложенных рассуждений верхний и нижний пределы этой величины. Поясним это на конкретных примерах. Обозначим через $\chi^{Hg}_{C_4H_{10}O}$ и через $\chi^{Hg}_{C_2H_5J}$ величины $\chi^{Hg}_{раств}$ соответственно для растворов, насыщенных этиловым эфиром и иодистым этилом. Согласно опытным данным [7],

$$\chi^{Hg}_{C_2H_5J} - \chi^{Hg}_{H_2O} = 0{,}35 \text{ и } \chi^{Hg}_{C_4H_{10}O} - \chi^{Hg}_{H_2O} \approx -0{,}38.$$

Далее, так как на основании вышеизложенного $\chi^{Hg}_{C_2H_5J} > 0$ и $\chi^{Hg}_{C_4H_{10}O} < < 0$, то отсюда следует, что $0{,}38 > \chi^{Hg}_{H_2O} > -0{,}35$. Эти пределы можно было бы еще несколько сузить, используя значения $\chi^{Hg}_{раств}$ для других поверхностно-активных веществ. Абсолютная величина $\chi^{Hg}_{H_2O}$, таким образом, вероятно, не превышает 0,2—0,3 V, что подкрепляет правильность аналогичного вывода, к которому мы пришли при рассмотрении возможного значения χ_{H_2O}**.

---

* Макор [5] предполагает, что не только вода, но и содержащие кислород алифатические соединения, например ацетон, ориентируются кислородным атомом ко ртути. Однако, поскольку ориентация кислородсодержащих полярных алифатических соединений на границе раствор — газ углеводородной цепью в сторону газовой фазы не вызывает сомнений [6], то схема Макора делает параллелизм в поведении этих соединений на обеих границах раздела совершенно непонятным и должна быть отвергнута.

** Согласно Олю и Стрелову [8] помимо нулевой точки ртути, в которой согласно определению обращается в нуль плотность заряда поверхности металла и сохраняется разность потенциалов металл—раствор, обусловленная ориентацией молекул воды (по терминологии Оля и Стрелова «потенциал Липпмана»), существует еще «потенциал Биллитера», при котором скачок потенциала в растворе исчезает полностью. По Олю и Стрелову «потенциал Биллитера», измеренный против нормального водородного электрода, лежит при +0,475, откуда, учитывая, что нулевая точка ртути («потенциал Липпмана») в этой шкале лежит при —0,192 [7], для величины $\chi^{Hg}_{H_2O}$ получается невозможно большое значение 0,67. Мы здесь не будем останавливаться на разборе представлений Оля и Стрелова, поскольку неправильность их теории и предложенных ими методов определения «потенциала Биллитера» показана в другом месте [9].

В заключение этого раздела следует еще остановиться на соотношении между величинами χ_{H_2O} и $\chi_{H_2O}^{Hg}$, которое с некоторым приближением доступно опытной проверке [10]. Указанная возможность открывается благодаря тому, что разность $\chi_{H_2O}^{Hg} - \chi_{H_2O}$ определенным образом связана с вольта-потенциалом ртуть — раствор при потенциале нулевого заряда ртути, который мы обозначим через $V_{Hg-раств}$. Обозначим через φ_e разность потенциалов на границе ртуть — газ, через φ_0 разность потенциалов между ртутью и раствором (гальвани-потенциал) в отсутствие ионных двойных слоев. Величина φ_e определяется распределением плотности электронного облака у поверхности металла. Что касается величины φ_0, то ее можно, как это уже было указано выше, разложить на две составляющие, из коих одна, подобно φ_e, зависит от распределения электронного облака металла, вторая же — от ориентации диполей воды. Обозначим первую величину через φ_e'; вторая, очевидно, равна $\chi_{H_2O}^{Hg}$ с обратным знаком. Таким образом

$$\varphi_0 = \varphi_e' - \chi_{H_2O}^{Hg}. \qquad (2)$$

При истолковании физического смысла величин, входящих в (2), нужно еще иметь в виду, что заряды электронного облака металла могут индуцировать электрическое изображение в поверхностном слое молекул воды; вызванную этим эффектом разность потенциалов мы будем условно считать включенной в величину φ_e'. Между вольта-потенциалом $V_{Hg-раств}$ и величинами χ_{H_2O}, φ_0 и φ_e существует очевидное соотношение

$$V_{Hg-раств} - \chi_{H_2O} - \varphi_0 + \varphi_e = 0, \qquad (3)$$

откуда, согласно (2)

$$\chi_{H_2O}^{Hg} - \chi_{H_2O} = \varphi_e' - \varphi_e - V_{Hg-раств}. \qquad (4)$$

Величины вольта-потенциалов ртуть — раствор доступны измерению [11]; согласно Клейну и Ланге, величина $V_{Hg-раств}$ для раствора, в котором активность ионов ртути равна единице, составляет 0,69. Отсюда, принимая по Грэму [7] потенциал нулевого заряда ртути равным —0,47 относительно нормального каломельного электрода, и, следовательно, —0,99 относительно нормального ртутного электрода, находим для интересующей нас величины $V_{Hg-раств}$ значение — 0,30*. Таким образом

$$\chi_{H_2O}^{Hg} - \chi_{H_2O} = \varphi_e' - \varphi_e + 0{,}30. \qquad (5)$$

Если принять $\varphi_e' = \varphi_e$, то из (5) следует, что $\chi_{H_2O}^{Hg} - \chi_{H_2O} = 0{,}30$. Это соотношение соответствовало бы более сильной ориентации отрицательных концов диполей воды в сторону металлической фазы по сравнению с аналогичной их ориентацией на свободной поверхности раствора. Такого рода эффект кажется возможным, если принять во внимание адсорбционное поведение на границе ртуть — раствор других молекул, содержащих отрицательно заряженные атомы. Величина его, однако, вероятно, существенно меньше и, как это можно предположить на основании выводов о значениях χ_{H_2O} и $\chi_{H_2O}^{Hg}$, к которым мы пришли выше, вряд ли превышает 0,1V. К сожалению, использование уравнения (5) для количественного сопоставления величин χ_{H_2O} и $\chi_{H_2O}^{Hg}$ в настоящее время затрудняется как отсутствием данных о величине $\varphi_e' - \varphi_e$, возмож-

* В цитированной работе [10] было приведено значение —0,33, так как при расчете потенциал нулевого заряда принимался равным —0,50 против нормального каломельного электрода.

› составляющей десятые вольта*, так и недостаточной точностью ıытных значений $V_{Hg-раств}$ Клейна и Ланге. Особенно вызывает сомения состояние поверхности ртути, с которой производились измерения ольта-потенциалов этими авторами. Так, очистка газа (азот, аргон), коэрый проходил над поверхностью ртути, производилась пропусканием ерез щелочной раствор пирогаллола, концентрированную серную кислоу и стеклянный фильтр, что, конечно, нельзя считать удовлетворительым методом. Повторение измерений вольта-потенциалов ртуть — раствор с более совершенной методикой было бы желательным.

Температурный коэффициент χ. Если считать, что еличина χ обусловлена ориентацией молекул в поверхностном слое кидкости, то повышение температуры, уменьшая степень ориентации, олжно приводить к уменьшению абсолютного значения χ. Иначе говоря, нак температурного коэффициента χ должен быть обратным знаку χ. 'аким образом измерение температурного коэффициента χ позволило бы делать определенные выводы о знаке χ. К сожалению, величина $d\chi/dt$ ак и всякий температурный коэффициент отдельного скачка потенциала, едоступна прямому измерению. На опыте можно измерить э. д. с., E, ıапример, такой цепи (t_1 — постоянное, t_2 — переменное):

Ig, Hg_2Cl_2, N KCl при t_1 1	0,01 N KCl в H_2O при t_1 2	0,01 N KCl в H_2O при t_2 3	Воздух 4	0,01 N KCl в H_2O при t_1 5	Hg, Hg_2Cl_2, N KCl при t_1 6

Вместо водного раствора KCl в 2,3 и 5 можно, очевидно, использовать ıюбой другой раствор в воде или другом растворителе. Подобным же обıазом каломельные электроды 1 и 6 можно заменить на другие электроды ·равнения. В величину E наряду с температурным коэффициентом χ, поıноженным на (t_2-t_1), входит еще разность потенциалов на границе между ıвумя растворами 2 и 3 одинакового состава, но находящимся при различıых температурах. Величина эта не может быть вычислена из температурıого коэффициента подвижности ионов или найдена независимым путем ıз опыта [12], поэтому истолкование результатов, полученных с цепями ·казанного типа, всегда оставляет сомнения. Укажем все же на некоторые ıанные. З. А. Иофа измерил по методу Кенрика [1] величину dE/dt ıля 0,01 N KCl в воде; 0,01 N NH_4NO_3 в этиловом спирте; 0,1 N $LiNO_3$ ı 0,01 N LiCl в изоамиловом спирте; 0,015 N $N(C_2H_5)_4Cl$ в хлороформе и),01 N LiCl в ацетоне. Оказалось, что в случае спиртов, т. е. растворителей, ıля которых мы предполагаем отрицательное значение χ, величина dE/dt ıоложительна, в то время как в случае растворов в воде и хлороформе, для ıоторых вероятно положительное значение χ, dE/dt отрицательно. Эти ›езультаты находятся в согласии с вышеизложенными выводами теоıии, если пренебречь термо-э. д. с на границе 2—3 и считать таким ›бразом, что dE/dt можно приравнять $d\chi/dt$**. Такой вывод получает ıекоторое подкрепление при рассмотрении характера зависимости E ›т T (T — абсолютная температура, соответствующая температуре t_2). В случае растворов 0,01 N KCl в воде в интервале температур от 3 до 90° С;

---

* Если, следуя Я. И. Френкелю, считать, что φ_e положительно, то приближение к поверхности металла слоя поляризующихся молекул воды должно уменьшать величину φ_e, и, следовательно, разность $\varphi_e' - \varphi_e$ должна быть отрицательной.

** Допущение о малости величины разности потенциалов между двумя водными растворами KCl различной температуры, которое, повидимому, находит подтверждение в результатах приводимого ниже расчета, не может быть распространено на водные растворы любого состава. Это следует, в частности, и из измерений, проведенных с цепью, аналогичной изображенной выше, в которых KCl был заменен на H_2SO_4.

0,01 N NH_4NO_3 в C_2H_5OH в интервале температур от —23 до 72° С и со... лей Li в $C_5H_{11}OH$ в интервале температур от —20 до 100° С величина E может быть выражена соотношением

$$E = \text{const} + \frac{a}{T}, \quad (6)$$

где a равно соответственно + 24, — 89 и —67V/ град., а const обозначает значение $-a/T$ при $T = t_1 + 273°$. Такого рода зависимость потенциала от температуры следует ожидать, как указал М. И. Темкин при обсуждении этих результатов, если χ-потенциал определяется ориентацией диполей и степень ориентации мала. Если принять это толкование, то величина a/T выражает, очевидно, абсолютное значение χ при температуре T. Для величин χ_{H_2O} и $\chi_{C_2H_5OH}$ при 18°С, где $\chi_{C_2H_5OH}$ — потенциал этиловый спирт — газ, мы получаем таким путем из вышеприведенных данных соответственно 0,082 и — 0,306. Отсюда находим $\chi_{H_2O} - \chi_{C_2H_5OH} = 0{,}388$ V, что практически совпадает со значением 0,378 V, найденным совершенно иным путем, а именно: из прямых измерений с системами типа

Hg, Hg_2Cl_2, N KCl в воде	Водный раствор 0,01 N HCl	Воздух	Спиртовый раствор 0,01 N HCl	Hg, Hg_2Cl_2, N KCl в воде
1	2	3	4	5

в предположении, что можно пренебречь разностью потенциалов на границе между спиртовым и водным растворами 4—5 [2].

Несмотря на это хорошее согласие, было бы преждевременным придавать выводам, основанным на измерении температурного коэффициента цепей, содержащих границу раздела раствор — газ, окончательное значение. Помимо уже указанных сомнений, вызванных неучетом термо-э. д. с., необходимо еще, в частности, отметить, что в случае 0,01 N LiCl в ацетоне наблюдается противоречие между наблюденным и ожидаемым на основании вышеизложенных соображений знаком величины dE/dt. Для растворов в ацетоне, так же как и для спиртовых растворов, величина χ должна быть отрицательна, и, следовательно, $d\chi/dt$ положительно. На опыте было, однако, найдено небольшое отрицательное значение dE/dt. Нам кажется, что продолжение измерений э. д. с. цепей с границами раздела жидкость — газ, находящимися при различных температурах, может представить значительный интерес.

В л и я н и е м а л ы х к о н ц е н т р а ц и й э л е к т р о л и т о в н а э л е к т р и ч е с к и е с в о й с т в а г р а н и ц ы р а с т в о р — г а з. Выше уже было указано, что изменения χ-потенциалов, наблюденные при введении в раствор неорганических электролитов, указывают на преимущественное (по сравнению с катионами) проникновение анионов в поверхностный слой. Эти эффекты очень четко выражены в области значительных концентраций. Однако и в области низких концентраций растворов электролитов наблюдаются определенные изменения электрических свойств поверхностного слоя растворов. Так как на основании этих явлений делались выводы о знаке и даже о величине χ, необходимо остановиться на них несколько подробнее.

Первые соображения по этому поводу были высказаны Ленардом [13] на основании исследования электричества разбрызгивания или, по терминологии Христиансена [14], баллоэлектрического эффекта. Ленард показал, что суммарный электрический заряд, который несут мельчайшие капельки, образующиеся при разрыве поверхности воды, в случае очень разбавленных водных растворов электролитов отрицателен. При повышении концентрации электролитов до 10^{-3}—10^{-2} N знак заряда меняется на положительный. Необходимо отметить, что различные авторы при иссле-

ованин электричества разбрызгивания не всегда мерили те же величины. ак, нужно различать между зарядом мельчайших капелек, уносимых стру-о газа, применяемой для распыления раствора, и зарядом более круп-ых капелек, оседающих на поверхности металлического препятствия лектрод), расположенного по пути этой струи. В дальнейшем под зарядом апелек мы будем подразумевать заряд капелек с наименьшим радиусом, носимых струей. Заряд капелек в случае наиболее разбавленных рас-зоров объясним, если предположить, что внешняя обкладка диффузного онного двойного слоя на поверхности раствора образована анионами, збыток которых определяет отрицательный знак заряда малых капелек. ля объяснения обращения знака заряда при повышении концентрации лектролита Ленард предположил существование на границе вода—газ азности потенциалов, обусловленной диэлектрическим смещением в моле-улах воды, обращенных отрицательным концом в сторону газовой фазы. При увеличении концентрации электролита этот дипольный слой нейтрали-уется ионами электролита, что приводит к накоплению катионов вблизи раницы раздела раствор — газ. А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева [15] а основании сопоставления опытного материала по разностям потенци-лов на границе раствор — газ со значениями баллоэлектрических эффек-ов по Христиансену показали, что между этими двумя величинами су-цествует ясно выраженное соответствие. В случае растворов, содержащих оверхностно-активные нейтральные молекулы в присутствии неоргани-еских электролитов, наблюдается положительное заряжение отрываю-цихся капелек, если величина $\Delta\chi$ положительна (например, растворы алоидозамещенных), и отрицательное заряжение в случае отрицатель-ного $\Delta\chi$. Иначе говоря, отрывающиеся капельки несут заряд, обратный заряду обращенного к газовой фазе конца дипольных молекул. Чисто водные растворы ведут себя так, как будто бы величина χ_{H_2O} имела неболь-шое положительное значение. А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева высказали с некоторыми оговорками предположение, согласно которому наблюдаемое соотношение объясняется преимущественным приближением к границе раздела раствор — газ ионов, знак которых обратен знаку ориентирован-ных в сторону газовой фазы концов молекулярных диполей. На основе этого предположения, зная величину $\Delta\chi$, при которой баллоэлектрический эффект практически обращается в нуль, можно оценить и χ-потенциал чистой воды, что приводит к значению $\chi_{H_2O} \sim 0{,}02V$. Однако изложенное пред-ставление вызвало сомнения у самих авторов в связи с необходимостью допущения о значительном проникновении электрического поля ориенти-рованных диполей вглубь раствора, и с трудностями, возникавшими при истолковании баллоэлектрических свойств растворов органических электролитов. Как показал Г. Л. Натансон [16], установленное А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой соотношение между значениями $\Delta\chi$ и величи-нами баллоэлектрических эффектов может быть объяснено и не прибегая к специальным представлениям о распределении ионов в поверхностном слое в присутствии адсорбированных диполей. Действительно, растяжение поверхности, предшествующее отрыву капелек, должно приводить к умень-шению величины $\Delta\chi$, так как процесс возникновения ориентированного адсорбционного слоя требует времени. Поэтому в случае достаточно хоро-шей проводимости раствора, обеспечивающей постоянство потенциала внутри жидкой фазы, потенциал в газовой фазе вблизи свежедеформиро-ванной поверхности должен отличаться от потенциала вблизи поверх-ности, находящейся в равновесном состоянии, на величину $\Delta\chi - \Delta\chi'$, где $\Delta\chi'$ обозначает «неустановившееся» значение $\Delta\chi$. В воздушном простран-стве должны, следовательно, возникать вольта-потенциалы и на поверх-ности жидкости появляться свободные заряды. Знак последних в случае растянутой поверхности тождествен со знаком $\Delta\chi - \Delta\chi'$, т. е. со знаком $\Delta\chi'$, поскольку в первые моменты после образования поверхности должно вы-полняться соотношение $|\Delta\chi'| < |\Delta\chi|$. Этим и объясняется по Натансону наблю-

даемое на опыте соответствие между знаком заряда маленьких капелек величины $\Delta\chi$. В случае воды аналогичную «инверсию» знака заряда капе лек по сравнению со знаком заряда внешней обкладки двойного электриче ского слоя можно ожидать, если адсорбция анионов требует некоторог времени. Что касается поля, обусловленного ориентацией молекул са мого растворителя, то соответствующее ему значение χ должно устанавли ваться в очень короткий промежуток времени, так что при полном отсут ствии адсорбированных слоев баллоэлектрический эффект вообще не дол жен был бы проявляться. Таким образом из данных по баллоэлектрическом эффекту можно сделать выводы лишь о величинах $\Delta\chi$, но не о величине χ_{H_2}

Заметим еще, что в посвященной вопросу о баллоэффекте работе Маля ского [17], как это следует из анализа полученных им данных и примене ного метода измерения, наблюдаемая при распылении жидкости электр зация зависела в основном от явлений на границе раствор — стекло, а на границе раствор — газ. В таких случаях из баллоэлектрических изм рений, очевидно, вообще нельзя делать выводов об электрических сво ствах границы раствор — газ.

Остановимся теперь на данных по зависимости χ от концентраци электролита в области разбавленных растворов, полученных непосре ственно из опыта. Как уже было указано, А. Н. Фрумкин [1] нашел, ч природа неорганических катионов не оказывает заметного влияния величину χ-потенциала. Однако более детальное исследование поведен разбавленных растворов, проведенное М. А. Геровичем*, привело к н сколько иным выводам. А именно: если выбрать в качестве «электро сравнения» поверхность дважды перегнанной воды, то при переходе растворам электролитов наблюдаются хотя и небольшие, но вполне изм римые сдвиги χ-потенциала в отрицательную сторону. В табл. 1 приве ны средние данные, полученные для растворов хлоридов и нитратов большого числа опытов (в милливольтах).

Таблица 1

c	KCl	HCl	$BaCl_2$	$La(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
$10^{-6}N$	—	—	—	—	—17
$10^{-5}N$	— 5	—12	— 8	—15	—20
$10^{-4}N$	—15	—20	—14	—19	—22
$10^{-3}N$	—21	—22	—20	—22	—24
$10^{-2}N$	—24	—24	—24	—24	—24

KJ ведет себя сходно с KCl. Измерения производились при помо полониевого зонда или горизонтального струйчатого электрода [1 расположенных над покоящейся поверхностью исследуемой жидкост соединенных с изолированным бинантом бинантного электромет исследуемая жидкость отводилась к земле при помощи нормального ка мельного электрода. Значения, приведенные в табл. 1, являются разностя между измеренными разностями потенциалов на концах цепей Hg, Hg_2 N KCl | раствор |воздух| зонд и Hg, Hg_2Cl_2, N KCl | вода | воздух | зонд.

В приведенные значения, кроме изменения χ-потенциала, входят т же изменения диффузионного потенциала на границе N KCl | раствор в висимости от состава раствора. Так, наблюденное изменение χ-потенци при переходе от $10^{-5}N$ KCl к $10^{-2}N$, составляющее —19 mV, следовало исправить на разность диффузионных потенциалов на гран

* Указанное исследование было выполнено на кафедре электрохимии МГ 1933 г. В этих измерениях принимал участие студент А. И. Панкратов. В литера имелось до сих пор лишь совсем краткое упоминание о полученных результатах [

N KCl | $10^{-2}N$ KCl и N KCl | $10^{-5}N$ KCl, т. е. на диффузионный потенциал $10^{-5}N$ KCl | $10^{-2}N$ KCl, равный ~ —3 mV. Введение этого исправления уменьшило бы значения, приведенные в последней строчке табл. 1, на 2—4 mV по абсолютной величине. Однако ввиду затруднительности точного расчета диффузионных потенциалов для некоторых из примененных систем, в табл. 1 приводятся опытные данные без введения указанной поправки. Таким образом из измерений М. А. Геровича следует, что χ-потенциал чистой воды примерно на 0,02 V положительнее χ-потенциала 0,01 N KCl*. Наблюденные значения изменения χ-потенциала относятся к покоящейся поверхности жидкости; непрерывное обновление поверхности, обусловленное перетеканием через края воронки, приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов.

Этот положительный χ-потенциал «чистой» воды исчезает при повышении концентрации электролита; исчезновение его происходит при тем более низких концентрациях, чем выше зарядность катиона (ион H^+ ведет себя как многозарядные катионы). Тот факт, что действие многозарядных и, следовательно, сильно гидратированных катионов проявляется при значительно более низких концентрациях, чем действие однозарядных, указывает на наличие некоторого электрического поля в поверхностном слое «чистой» воды, под влиянием которого в присутствии растворенного электролита происходит перераспределение ионов, приводящее к уменьшению исходной разности потенциалов. Последняя могла бы быть обусловлена преимущественной ориентацией диполей воды отрицательным концом в сторону газовой фазы, распространяющейся на некоторую глубину в объем жидкости. Для установления указанной ориентации требуется, повидимому, некоторое не слишком малое время. Нужно, однако, признать, что указанное объяснение, находящееся в согласии с ранее приведенными

* Здесь необходимо указать на расхождение между выводами М. А. Геровича и результатами, полученными Клейном и Ланге [11] и Бюлем [20]. Клейн и Ланге производили измерения, которые позволяли определять зависимость суммы скачков потенциала металл — раствор и раствор — воздух от концентрации раствора, применяя электроды как 1-го, так и 2-го рода (например, Ag, $AgNO_3$ или Ag, $KCl_{нас.}$, AgCl). Сопоставляя полученные данные с результатами измерений с обычными концентрационными цепями, можно сделать заключения о концентрационной зависимости скачка потенциала раствор — воздух. Клейн и Ланге находят, что величина $\chi_{раств}$ не зависит от концентрации электролита, если последняя меньше 0,1N. Измерения Клейна и Ланге были доведены до концентрации $3-7\cdot10^{-6}$. Причина расхождений этих данных с результатами М. А. Геровича остается неясной. Для ее выяснения было проведено некоторое число измерений с цепями такого же типа, как применявшиеся Клейном и Ланге, однако в пределах концентраций, в которых применявшиеся электроды давали устойчивые значения потенциала, определенные таким путем изменения величины χ_{H_2O} были близки к значениям, приведенным в табл. 1. Зависимость величины $\chi_{раств}$ от концентрации электролита в области концентраций от 0,1N до 0,0001N, была исследована Бюлем [20]. Разности значений $\chi_{раств}$, возникающих на границе раствор — газ, для растворов различной концентрации Бюль определял по методу вертикальной струи (Кенрика) с внесением поправок на диффузионный потенциал и на потенциал течения, возникающий при прохождении струи раствора через капилляр. При повышении концентрации наблюдался некоторый сдвиг величины $\chi_{раств}$ в сторону более отрицательных значений. Отсюда на основании расчетов, на которых здесь невозможно подробнее останавливаться, Бюль приходит к выводу, что χ_{H_2O} равно 5,5 mV. Это значение по знаку и по порядку величины приближается к величине эффекта, обнаруженного М. А. Геровичем, хотя и значительно меньше последнего. Различие связано, вероятно, с тем, что данные Бюля относятся к поверхности жидкости, текущей по стенке, а обновление поверхности, как было наблюдено нами, значительно снижает величину указанного эффекта. Вызывает, кроме того, сомнения способ введения поправки на потенциал течения, применявшийся Бюлем, основанный на допущении о сохранении неизменным значения потенциала течения, независимо от того, вытекает ли струя из капилляра в воздух или в раствор. По нашим наблюдениям, изменение давления внутри струи и, следовательно, скорости течения, происходящее, когда на пути струи возникает препятствие в виде жидкой поверхности, достаточно, чтобы заметно повлиять на потенциал течения.

Значение 0,02 V, полученное в нашей работе, возможно, несколько занижено под влиянием углекислоты воздуха, присутствие которой не было исключено.

выводами о знаке величины χ_{H_2O}, не является единственно возможным. Можно было бы представить также, что и в «чистой» воде происходит некоторая небольшая адсорбция анионов и объяснить влияние повышения концентрации электролита уменьшением диффузности возникающего в результате этой адсорбции скачка потенциала. При этом, для того чтобы истолковать наблюдаемую зависимость от концентрации и природы раствора, нужно было бы еще допустить, что число адсорбированных анионов не меняется при переходе от Cl^- к J^- (и не возрастает существенно при изменении концентрации электролита в пределах от 10^{-6} к 10^{-2} N, так как в противном случае влияние уменьшения диффузности двойного слоя на изменение скачка потенциала перекрывалось бы влиянием увеличения абсолютной величины заряда). Природа предполагаемого адсорбционного эффекта должна была бы, следовательно, существенным образом отличаться от природы адсорбционных эффектов, наблюдаемых при более высоких концентрациях. Если бы речь шла об адсорбции на твердой поверхности, адсорбционный эффект, наблюдаемый при малых концентрациях, можно было бы отнести к присутствующим в малом числе на поверхности особо активным точкам, адсорбцию же, наблюдаемую при более высокой концентрации, — к участкам поверхности со средним значением энергии адсорбции. Однако неясно, какой физический смысл можно вложить в эти представления в случае жидкой поверхности, и мы бы отбросили этот второй вариант объяснения, если бы не данные по катафорезу пузырьков газа и по баллоэлектрическому эффекту. Наиболее надежные измерения катафореза пузырьков в воде [18] при возможно низком содержании растворенных электролитов приводят к выводу об отрицательном заряде обращенной к газовой фазе обкладки двойного слоя*. Электрокинстически активной может быть, однако, только ионная составляющая двойного слоя; таким образом во внешней части поверхностного слоя разбавленных растворов электролитов, судя по катафоретическим данным, должен содержаться избыток анионов. Наличие свободных отрицательных зарядов во внешней части обкладки двойного слоя необходимо также допустить, чтобы объяснить знак баллоэффекта, наблюдаемого, как уже было указано выше, в случае чистой воды и разбавленных растворов. Это как будто говорит в пользу второго, казалось бы менее вероятного, объяснения обнаруженного М. А. Геровичем эффекта.

Мы остановились на важнейших опытных данных, которые можно использовать для суждения о величине χ_{H_2O}. Было еще несколько попыток рассчитать или непосредственно измерить эту величину. Вейль [22], рассматривая возможную ориентацию молекул воды в поверхностном слое, приходит к выводу, что наружная часть поверхностного слоя должна быть образована отрицательно заряженными атомами; иначе говоря, χ_{H_2O} — положительно. Пассот [23] приходит к аналогичному выводу, рассматривая влияние сил изображения на ориентацию молекулы воды, переходящей из газовой фазы в жидкость. Напротив, по Фервею [24], исходящему из представления о ледоподобной структуре воды, более вероятно, что молекулы воды обращены в сторону газовой фазы своими протонами, и, следовательно, χ_{H_2O} — отрицательно. Чальмерс и Паскилл [25] предполагали дезориентацию молекул воды, находящихся на поверхности пористого тела, например фильтровальной бумаги или $BaSO_4$, приводящую к исчезновению χ-потенциала. Определение величины $\Delta\chi$ при переходе от свободной поверхности воды к воде, впитанной в пористое тело, должно позволить таким образом найти величину χ_{H_2O}, согласно данным этих авторов, равную — 0,26. Вывод

* Согласно Германсу [21], измерявшему движение свободной поверхности водных растворов между двумя электродами, направление движения воды соответствует не отрицательному, а положительному заряду внешней части двойного слоя. При рассмотрении описания его опытов, создается, однако, впечатление, что движения, которые он наблюдал, определялись не электрокинетическими явлениями, а какими-то другими факторами (например, градиентом поверхностного натяжения, вызванным эффектом Пельтье на границах электрод — жидкость).

дезориентации адсорбированных молекул воды является, однако, со-ершенно необоснованным.

Таким образом, несмотря на большое число работ, посвященных обсуж-аемой задаче, определение не только величины, но даже знака χ_{H_2O} до сих ор не дало однозначных результатов. Наиболее надежными представляют-я выводы, основанные на рассмотрении влияния на величину χ замены олекул воды в поверхностном слое на молекулы органических соединений, характере ориентации которых имеются более определенные данные, а акже на измерениях температурной зависимости потенциала цепей, содер-кащих границу раздела жидкость — газ. Эти данные делают вероятным ебольшое положительное значение χ_{H_2O} (порядка 0,1—0,2V).

ВЫЧИСЛЕНИЕ χ-ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗ СОПОСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И РЕАЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИДРАТАЦИИ

Наряду с исследованием свойств границы раздела раствор — газ суще-твует принципиально отличный способ определения величины χ_{H_2O}, осно-анный на сопоставлении реальных и так называемых «химических» энергий идратации ионов. Под реальными (свободными или полными) энергиями ы подразумеваем, следуя терминологии Е. Ланге и К. П. Мищенко 26], затрату энергии при прохождении ионов через границу раствор — аз. Эту величину, которую мы будем обозначать через $A_р$ с положитель-ым знаком, можно разложить на два слагаемых, а именно на химическую энергию гидратации $A_х$, происходящую вследствие взаимодействия иона окружающими его молекулами воды, и на изменение электрической энергии, равное $-Fz\chi_{H_2O}$, где z — число положительных зарядов иона. Таким образом

$$A_р = A_х - Fz\chi_{H_2O}. \qquad (7)$$

Как указали в 1930 г. А. Н. Фрумкин [27] и Е. Ланге и К. П. Мищенко [26], величины реальных энергий гидратации могут быть выражены через доступные измерению энергетические данные и вольта-потенциалы металл— раствор. В первых посвященных этому вопросу работах не делалось строгого разграничения между полными и свободными энергиями. Точное выражение для реальной свободной энергии гидратации катиона мо-жет быть представлено в следующем виде:

$$A_р = A_с + A_и - \varphi_e z - V_{12}z, \qquad (8)$$

где $A_с$ — свободная энергия сублимации металла (перехода в атомы), $A_и$ — свободная энергия ионизации атома металла, φ_e — работа выхода электрона из металла и V_{12} — вольта-потенциал металл — раствор при равновесном потенциале металла, соответствующем активности ионов в растворе, равной единице. Аналогичные выражения могут быть аписаны и для полных реальных энергий гидратации. При помощи акого рода соотношений Клейн и Ланге [11] впервые определили величины реальных энергий сольватации. Среди более поздних работ еобходимо отметить работу К. П. Мищенко и Э. И. Квят [28], под-ергнувших тщательному критическому отбору необходимые термо-динамические данные. К сожалению, во всех этих расчетах могли быть использованы только значения вольта-потенциалов Клейна и Ланге, которые, как уже было указано выше, возможно, не точны. Величина $A_х$ не может быть непосредственно измерена, однако значительное число второв делали попытки вычислить ее, исходя из тех или других представ-ений о структуре воды и строении ее молекулы. Сумма величин $A_х$ для катионов и анионов, взятых в таких соотношениях, чтобы соблюдалось условие электронейтральности (иначе говоря, химическая свободная нергия гидратации соли, равная ее реальной свободной энергии гидра-

тации), может быть найдена из опыта. Поэтому значения A_x для отдельных ионов можно также получить, вводя некоторое дополнительное предположение о соотношении энергий для каких-нибудь катиона и аниона. Так, К. П. Мищенко [29] предполагает, что энергия сольватации катиона цезия и аниона иода равны. Однако, так как сравнение энергий гидратации для катиона и аниона невозможно без каких-либо модельных представлений о строении и расположении гидратирующих молекул воды, то второй путь принципиально не отличается от первого. Зная величины A_p и A_x, можно, очевидно, найти величину χ_{H_2O}. Такого рода расчеты были впервые выполнены Ферверем [30], а затем рядом авторов, использовавших различные способы вычисления химических энергий сольватации. Полученные значения χ_{H_2O} сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2

Литературные данные	χ_{H_2O}
[30]*	—0,48
[31]	—0,36
[32]	—0,30
[28]	—0,3 —0,3±0,1
[23]	0,29

Как видно, расхождения между вычисленными различными авторами по уравнению (7) величинами χ_{H_2O} велики. Расхождения эти связаны, очевидно, с ненадежностью вычисленных значений A_x. В задачу настоящей статьи не входит критическое рассмотрение различных способов вычисления A_x. Отметим только, что использование в этих расчетах модели распределения зарядов в молекуле воды основывались на сильно упрощенных схемах. Некоторые квантово-механические соображения [33] приводят к выводу, согласно которому молекула воды представляет собой подобие тетраэдрической системы с парами электронов на двух орбитах, связывающих атом O с атомами H, и на двух других орбитах, обращенных в противоположную атомам H сторону**. Существование последних орбит должно сказываться на энергии гидратации катионов, увеличивая последнюю. Необходимо иметь в виду, что определение χ_{H_2O} по уравнению (7) предполагает значительную точность вычисления A_p и A_x, поскольку член $Fz\,\chi_{H_2O}$, величина которого составляет несколько б. калорий, находится по разности величин, приближающихся к 100 *ккал*. Ошибка при определении этих величин порядка 10 или даже 5% может изменить знак вычисленного значения χ_{H_2O}. Поэтому даже самым приближенным способам оценки или расчета, если они непосредственно дают величину χ_{H_2O}, как нам кажется, следует оказать предпочтение по сравнению с расчетами, использующими величины A_p и A_x. Заметим, что в случае правильности значения $\chi_{H_2O}=-0{,}48$, предлагаемого Ферверем, величина $\chi_{раств}$ должна была бы иметь отрицательное значение и в случае таких систем, как растворы трибромуксусной кислоты [2], несмотря на наличие на поверхности этих растворов отрицательно заряженных атомов галоида. Такой результат кажется нам совершенно неправдоподобным.

* Стрелов пользуется исправленными значениями энергий гидратации Латимера, Пицера и Сланского [34]. Последние полагали, что при помощи вычисленных энергий гидратации можно найти величину отдельного скачка потенциала металл — раствор (гальвани-потенциала). Вывод Латимера, Пицера и Сланского был подвергнут критике А. Н. Фрумкиным [10], указавшим, что примененный этими авторами цикл дает не гальвани-потенциал, а вольта-потенциал металл — раствор; при этом, однако, как указал А. Н. Фрумкин, необходимо пользоваться реальными, а не химическими энергиями гидратации, как это делали американские авторы. Это указание в статье А. Н. Фрумкина, повидимому, ускользнуло от внимания Стрелова, который возражает против критики расчета Латимера, Пицера и Сланского. По Стрелову, А. Н. Фрумкин якобы не учел того обстоятельства, что в работе Латимера, Пицера и Сланского речь идет не о реальных, а о химических энергиях гидратации. Возражение Стрелова основано на недоразумении, а вывод Фрумкина о несовместимости значений химических энергий гидратации Латимера, Пицера и Сланского со значениями реальных энергий гидратации, найденными Клейном и Ланге из измерений вольта-потенциалов, при положительном χ_{H_2O} совпадает с выводом самого Стрелова, поскольку последний, сопоставляя эти две группы данных, приходит к отрицательному значению χ_{H_2O}. На правильность критики Фрумкиным работы Латимера, Пицера и Сланского указывает Фервей [24].

** Фервей указывает на это обстоятельство, но не учитывает его в своих расчетах.

Представляет некоторый интерес провести расчет в обратной последо-тельности, т. е. исходя из некоторого значения χ_{H_2O}.

Как было показано выше, исследование поверхностных свойств делает роятным небольшое положительное значение χ_{H_2O}. Примем $\chi_{H_2O} = 0,1$ V и, едовательно, $F\chi_{H_2O} = 2,3$ *ккал*. Используя значения реальных свободных ергий сольватации, вычисленные Мищенко и Квят по опытным данным лейна и Ланге, мы получаем отсюда для химических свободных энергий личину 71 в случае Cs^+ и 68 в случае Cl^-. Меньшее значение величины $(A_x)_{Cs^+}$ по сравнению с $(A_x)_{Cl^-}$ находилось бы в согласии с фактом меньшей дсорбируемости на границе раздела вода — воздух иона Cl^- по сравнению ионом Cs^+ [1]. Указанные величины близки к вычисленным Пассотом, но льно расходятся с данными других авторов. Дальнейшее исследование дсорбционных явлений на границе вода — воздух при одновременном очнении измерений величин реальных свободных энергий гидратации дет способствовать более точному разделению химических энергий гид-атации солей между катионами и анионами.

ВЫВОДЫ

1. Приведены опытные данные по зависимости разности потенциалов границе вода — воздух χ_{H_2O} от концентрации разбавленных растворов ектролитов и данные по температурному коэффициенту разности потен-алов на концах цепей, содержащих границы раздела вода — воздух спирты — воздух.

2. Критически рассмотрены различные попытки определения величины χ_{H_2O}. Показано, что наиболее вероятно положительное значение χ_{H_2O} порядка 1—0,2 V.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 24. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, вып. 2, 106, 1924; Zs. phys. Chem., **109**, 34, 1924.
. А. Н. Фрумкин, Сборник работ физико-химического института им. Л. Я. Карпова, вып. 3, 3, 1924; Zs. phys. Chem., **111**, 190, 1924.
. A. N. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., **7**, 235, 1928; Colloid Symposium Annual, **7**, 89, 1930.
. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952, стр. 37.
. E. Mackor, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **70**, 747, 1951.
. C. Addison, D. Litherland, Journ. Chem. Soc., 1159, 1953.
. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 1207, 1952.
. H. Oel, H. Strehlow., Zs. Elektrochem., **58**, 665, 1954; Zs. phys. Chem., N. F., **1**, 241, 1954. K. Bonhoeffer, Angew. Chem., **67**, 1, 1955.
. A. N. Frumkin, Zs. Electrochem., **59**, 807, 819, 821, 1955.
. A. N. Frumkin, Journ. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.
. O. Klein, E. Lange, Zs. Elektrochem., **43**, 570, 1937.
. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
. P. Lenard, Ann. Phys., **47**, 463, 1915.
. C. Christiansen, Ann. Phys., **40**, 122, 233, 1913; **51**, 530, 1916; **59**, 95, 1919.
. A N. Frumkin u. A. D. Obrucheva, Koll. Zeitschr., **54**, 2, 1931.
. Г. Л. Натансон, ДАН, **73**, 975, 1950; Электризация при распылении жидкостей, Докторская диссертация, НИФХИ, им. Л. Я. Карпова, 1955.
. T. Malarski, Acta physica polonica, III, **3**, 43, 1934.
. N. Bach, A. Gilman, , Acta phys. chim. URSS, 9, 1, 1938.
. M. Gerovich, A. N. Frumkin, Acta phys. Chim. URSS, 2, 1, 1935.
. A. Bühl, Ann. Phys., (4), **84**, 211, 1927.
. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **60**, 747, 1941.
. Weyl, Journ. Coll. Sci., 6, 389, 1951.
. G. Passoth, Zs. phys. Chem., **203**, 275, 1954.
. E. Verwey, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **61**, 564, 1942.

25. J. Chalmers, F. Pasquill, Phil. Mag., **23**, 88, 1937.
26. E. Lange, K. Miscenko, Zs. phys. Chem. (A), **149**, 1, 1930.
27. Цит. по И. А. Казарновскому, Свойства растворов электролитов. Пят физико-химическая конференция, Л., 1930, стр. 187.
28. К. П. Мищенко, Э. И. Квят, Журн. физ. химии, **28**, 1451, 1954.
29. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, **26**, 1736, 1952; К. П. Мищенк А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, **27**, 26, 1953.
30. E. Verwey, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **61**, 127, 1942.
31. M. Strehlow, Zs. Elektrochem., **56**, 119, 1952.
32. N. S. Hush, Austr. Journ. Sci. Res., **1**, 480, 1948.
33. J. Pople, Proc. Roy. Soc. (A), **202**, 323, 1950; P. Leunard — Jone J. Pople, Farad. Soc., Disc., **10**, 9, 1951.
34. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, Journ. Chem. Phys., **7**, 10 1939.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

А. П. Находнова

В ряде работ [1—3] показано, что электрические свойства щелочно-лоидных соединений определяются положением элементов, образую-их соединение, в таблице Д. И. Менделеева и внешними условиями. Уменьшение энергии связи в соединениях металлов I группы сопрово-дается увеличением их электропроводности, диэлектрических потерь понижением электрической прочности.

В соединениях щелочно-земельных металлов при переходе от Ве к а и далее наблюдается закономерное изменение энергии решетки для окис-ов, сульфидов и галогенидов.

Представляет интерес проследить закономерности изменения электри-еских свойств для соединений элементов II группы таблицы Д. И. Мен-елеева, кристаллизующихся в кубической решетке.

Известны исследования [4—9] температурной зависимости электропро-одности окислов металлов II группы при нарушении стехиометриче-кого состава, наличии примесей других атомов. По опубликованным анным (табл. 1) величина энергии активации монокристаллов MgO зна-ительно больше, чем у BaO, что находится в соответствии с общим пред-тавлением о изменении свойств химических элементов [10]. Энергия акти-ации CaO и BaO, SrO в зависимости от условий колеблется в довольно ироких пределах (табл. 1).

Таблица 1*

Окислы	MgO [5]	CaO [6]	(Ba, Sr)O [7]	BaO [8]	ZnO [4—9]
Энергия активации Ф, eV	4,4—4,6 (1000—1500°K) и 0,3—0,5 (ниже 1000°K)	0,95—1,5 (900—500°C) —	1,9—0,7 (900—400°C) 0,24—0,07 (400°C)	2,2—2,6 (560—130°C)	≈0,6 (700—200°C) 0,209—0,24 (200°C)
емпературная зависимость электропро-одимости, Ω^{-1} *см*$^{-1}$	10^{-7}—10^{-11}	10^{-2}—10^{-7}	10^{-2}—10^{-9}	10^{-5}—10^{-7}	1—10^{-6}

* Вычисления проводились по формуле $\sigma=\sigma_0\ e^{-\Phi_2/kT}$.

Отсутствие систематических измерений в одинаковых условиях не озволяет сделать выводов о зависимости удельной электропроводности от нергии освобождения ионов в решетке. В связи с этим нами были произве-ены измерения температурной зависимости удельной электропроводности кислов Be, Ag, Ca, Sr, Ba и Zn, а результаты сопоставлены с энергией ристаллической решетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение удельной электропроводности окислов металлов II групп проводилось на спеченных поликристаллических образцах из химическ чистых материалов.

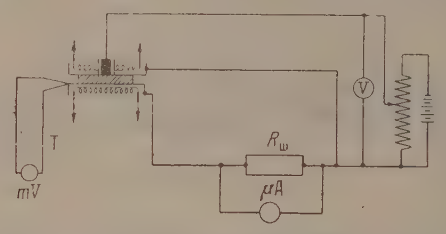


Рис. 1. Электрическая схема для измерения электропроводности

Образцы имели форму дисков диаметром 10 *мм* и толщиной 0,8—0,35 *мм* Прокаливание образцов проводилось в силитовой печи в течение 2 час. при одинаковой относительной температуре спекания (°С)

$$t_{спек} / t_{пл} = 0{,}46.$$

Барий, образующий на воздухе, устойчивое перекисное соединение, прокаливался в вакууме.

Образец помещался между двумя плоскопараллельными электродами, снабженными нагревательными элементами и охранным кольцом (рис. 1). На образцы распылением наносились платиновые электроды. Температура измерялась Mo—Ni термопарой, приваренной к одному из электродов. В области 800—900° С температура дополнительно измерялась оптическим пирометром. Измерения электропроводности проводились при давлении 10^{-5} *мм* рт.ст. на постоянном токе по схеме, приведенной на рис. 1. Напряжение на электродах изменялось от 0,2 до 6 V. Измеряемый ток определялся микроамперметром, чувствительность которого составляла $6 \cdot 10^{-8}$ А/*мм*.

Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для окислов элементов II группы: *1* — BeO; *2* — MgO; *3* — CaO; *4* — SrO; *5* — BaO; *6* — ZnO

При прохождении тока через образец во всех случаях наблюдалось спадание тока со временем. Электропроводность измерялась по установившемуся току через 6—7 мин. после наложения напряжения.

Результаты измерения температурной зависимости электропровод-сти окислов металлов II группы приведены на рис. 2.

У всех окислов наблюдается обычное для ионной проводимости уве-чение электропроводности с тем-ратурой. Для данной температуры ектропроводность возрастает при реходе от BeO к BaO, что наибо-е резко выражено при температу-х выше 600° С. Удельная электро-оводность окислов возрастает с еличением напряжения (рис. 3).

Линейная зависимость логариф-электропроводности от величины ратной температуры для всех окис-ов имеет излом, который наступает имерно при температурах: BeO — 30, MgO — 710, CaO—680, SrO—574, aO—543, ZnO—590° С. Следователь-, электропроводность обусловли-ется двумя типами носителей тока, ин из которых преобладает при более высокой температуре, другой — и более низкой.

Таблица 2

Зависимость энергии активации от энергии кристаллической решетки

Окислы	Энергия решетки, $\frac{ккал}{г\text{-}моль}$ по Борну	Энергия активации в eV	
		Φ_1	Φ_2
BeO	—	2,143	0,480
MgO	983	1,954	0,235
CaO	831	1,724	0,356
SrO	766	1,502	0,146
BaO	727	1,379	0,460
ZnO	977	1,597	0,297

Величина энергии активации носителей тока вычислялась по уравне-ию

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\Phi_1/kT} + \sigma_2 e^{-\Phi_2/kT}.$$

Полученные значения энергии активации приведены в табл. 2.

Наибольшее значение энергии активации в области высоких температур меет BeO и наименьшее — BaO, что соответствует изменению энергии

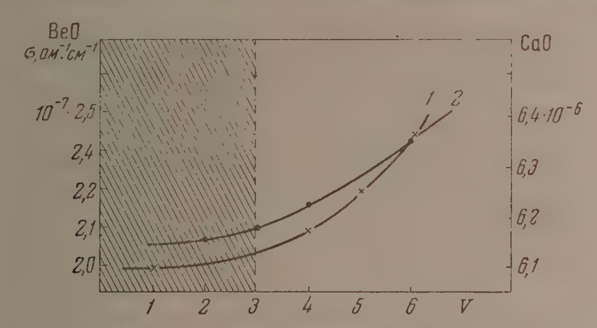


Рис. 3. Зависимость электропроводности BeO и CaO от напряжения при 820° С: *1*—BeO; *2* — CaO

ристаллической решетки данных окислов. Энергия активации Φ_2, соот-етствующая более низкому значению температур, колеблется в пределах 480—0,146 eV.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. А. Во-обьеву за предложенную тему, консультации и внимание к настоящей аботе и зав. лабораторией Г. В. Кривощекову за помощь в проведении ксперимента.

ВЫВОДЫ

1. Температурная зависимость проводимости окислов Be, Mg, Ca, Sr, a и Zn в интервале температур 280—930° С возрастает по экспоненциаль-ому закону, характерному для ионной проводимости.

2. Электропроводность возрастает с уменьшением энергии кристаллической решетки окислов.

3. Значение энергии активации носителей тока закономерно снижается с уменьшением энергии кристаллической решетки.

4. В низкотемпературной области электропроводность, как и у всех диэлектриков и полупроводников, зависит, повидимому, от наличия примесей в исследуемом образце.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР
Новосибирск

Поступила
25. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская, Изв. Томск. политехн. ин-та, 71, 3, 1952.
2. Е. К. Завадовская, Изв. Томск. политехн. ин-та, 73, 15, 1952.
3. В. Флексич, Электропроводность неметаллических кристаллов, ОНТИ, 193
4. T. Stöckmann, Zs. f. Phys., 127, 563, 1950.
5. A. Lempicki, Proc. Phys. Soc., 66, 1281, 1950.
6. K. Hauffe, L. Tränckler, Zs. f. Phys., 136, 166, 1953.
7. J. Young, Journ. Appl. Phys., 23, 129, 1952.
8. E. Pell, Phys. Rev., 87, 457, 1952.
9. C. M. Brentano, a. C. Goldberg, Phys. Rev., 94, 56, 1954.
10. С. А. Щукарев, Вестн. ЛГУ, № 11, 127, 1954.

К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

III. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ СУЛЬФАТА МЕДИ И ХРОМАТА КАЛЬЦИЯ

Г. А. Богданов и Б. Е. Рубинштейн

Выявление природы промотирования в жидкой фазе имеет большое технологическое и теоретическое значение. Исследован ряд систем катализаторов, в том числе активирующее влияние ионов различных металлов при совместном их присутствии.

В нейтральной среде соли меди и хроматы щелочных металлов обладают сравнительно небольшой каталитической активностью. При добавлении ионов водорода их каталитическая активность изменяется. Соли меди не катализируют распад перекиси водорода в кислой среде, тогда как соединения шестивалентного хрома приобретают в этих условиях высокую каталитическую деятельность.

Из этого можно сделать вывод, что образующиеся в кислом растворе перекиси водорода надхромовые кислоты более неустойчивы, чем их соли.

Гомогенный катализ перекиси водорода хроматами калия в нейтральной и в кислой среде подробно изучен в работах Е. И. Шпитальского и Н. И. Кобозева [1]. Г. А. Богдановым исследована кинетика распада перхромата калия и выделены новые перхроматы калия [2]. Г. А. Богдановым и Г. Л. Петровой изучен катализ перекиси водорода хроматом натрия и выделены промежуточные продукты катализа — перхроматы натрия [3]. Состав и свойства перхроматов натрия оказались отличными от состава и свойств перхроматов калия, что может определять различие в кинетической картине катализа хроматами калия и хроматами натрия [1,3].

Влияние солей меди на распад перекиси водорода исследовано Е. И. Шпитальским, Н. Н. Петиным и Б. А. Коноваловой [4]. В щелочной среде катализ является гетерогенным, и соединения меди оказывают значительное каталитическое действие. Характер каталитического разложения перекиси водорода в присутствии солей меди зависит от начальной концентрации субстрата, от повторного действия катализатора. Эти же факторы не влияют на катализ перекиси водорода хроматами калия и натрия. Кинетические кривые, выражающие механизм указанных процессов, резко различаются между собой.

Представлялось весьма интересным исследовать эти несходные противоположно действующие катализаторы при их совместном присутствии.

Опыты проводились с отечественными препаратами марки «х. ч.», в случае K_2CrO_4 и H_2O_2 и марки «ч. д. а.» в случае $CuSO_4$.

Сульфат меди дважды перекристаллизовывался. Содержание меди и хрома в солях определялось иодометрическим титрованием. Растворы катализаторов вводились в реакционную смесь последовательно: сначала $CuSO_4$, затем, после установления температурного равновесия, K_2CrO_4. Объем реакционной смеси равнялся во всех случаях 24 *мл*, из которых 20 *мл* раствора перекиси водорода и по 2 *мл* каждого из растворов катализаторов.

Опыты проводились в термостате с терморегулятором. Реакционная смесь перемешивалась встряхиванием со скоростью около 300 полуоборотов в минуту.

Скорость реакции определялась газометрическим методом по объему выделившегося кислорода.

Визуальные наблюдения, проделанные предварительно, дают некоторое представление о качественной картине взаимодействия перекиси водорода с катализаторами.

В нейтральной среде, в случае малых концентраций катализаторов, при смешивании их с раствором субстрата образуется гомогенная система темнобурого цвета. В дальнейшем интенсивность окраски ослабевает и начинается выделение пузырьков кислорода. По окончании процесса раствор приобретает зеленовато-желтую окраску; такую же окраску имеет система, составленная из смеси катализаторов указанных концентраций и разбавленных 20 *мл* воды.

С повышением концентрации сульфата меди изменение окраски системы происходит в той же последовательности, что и в случае малых концентраций катализатора. В окраске раствора, образовавшегося после разложения H_2O_2, преобладает, естественно, зеленый цвет.

С повышением концентрации хромата калия раствор приобретает в начале процесса темнофиолетовую окраску, переходящую в бурую и в зеленовато-желтую в конце опыта.

При одновременном увеличении концентраций катализаторов система перестает быть гомогенной; появляется опалесценция и, при еще больших концентрациях катализаторов,— осадок. В начале опыта раствор и осадок темнобурого, почти черного цвета; по мере выделения кислорода раствор и осадок светлеют, в конце опыта осадок становится желтого цвета. Выделение кислорода начинается сразу же после смешения катализаторов с субстратом.

В кислой среде окраска системы при смешении катализаторов с субстратом имеет фиолетовый цвет, переходящий в сине-фиолетовый при увеличении концентрации $CuSO_4$ и в фиолетовый при увеличении концентрации K_2CrO_4. Затем окраска становится бурой, светлеет и переходит в зеленовато-желтую.

При достаточно больших концентрациях катализаторов выпадает осадок темнобурого, почти черного цвета. К концу опыта осадок светлеет и становится желтым.

Минимальное значение концентраций катализаторов, при которых появляется осадок и система становится гетерогенной, зависит от кислотности. В системах с большей концентрацией ионов водорода осадок выпадает при соответственно больших концентрациях катализаторов.

В гомогенных системах выделение кислорода происходит через некоторый промежуток времени после смешения катализаторов с субстратом. В гетерогенных системах кислород выделяется сразу после смешивания.

Цвет осадка в конце опыта такой же, как цвет хромата меди, полученного при смешивании водных растворов $CuSO_4$ и K_2CrO_4.

В настоящей работе исследовано влияние начальной концентрации субстрата, температуры, концентраций катализаторов и ионов водорода на скорость распада перекиси водорода.

В л и я н и е   н а ч а л ь н о й   к о н ц е н т р а ц и и   с у б с т р а т а. Опыты проводились с перекисью водорода, начальная концентрация которой изменялась в диапазоне от 0,1 до 0,72 *моль/л*. Проведены три серии опытов при 25°C с различными концентрациями катализаторов. В двух сериях опытов катализаторы брались в эквимолярных концентрациях, равных $c_{CuSO_4} = c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *моль/л* в первой серии и $c_{CuSO_4} = c_{K_2CrO_4} = 0{,}001$ *моль/л* во второй. В третьей серии опытов концентрация хромата калия была большей, чем концентрация сульфата меди: $c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *моль/л* и $c_{CuSO_4} = 0{,}001$ *моль/л*.

Установлено, что скорость реакции и характер кинетических кривых зависят от начальной концентрации субстрата.

Кинетические кривые, соответствующие меньшим начальным концентрациям субстрата, располагаются выше, чем кинетические кривые, полученные в опытах с большими начальными концентрациями перекиси водорода.

На рис. 1 представлены данные второй серии опытов при $c_{CuSO_4} = c_{K_2CrO_4} = 0{,}001$ *моль/л*. Кривая *2* получена при $c_0 = 0{,}715$ *моль/л*, а кривая *2* — при $c_0 = 0{,}175$ *моль/л*. Опыты проводились в нейтральной среде. v —

скорость катализа в *моль/л мин*, *c* — концентрация субстрата в *моль/л*. Кривая *1* имеет в начале процесса характерный резкий перегиб.

Кинетические кривые, полученные в третьей серии опытов при $c_{K_2CrO_4} > c_{CuSO_4}$, имеют максимумы в начале опыта, а затем скорость реакции линейно изменяется с концентрацией. Здесь сказывается, очевидно, индивидуальная особенность действия катализатора, взятого с большей концентрацией.

Проведенные опыты, по выяснению влияния начальной концентрации субстрата на скорость и порядок реакции, указывают на образование в течение процесса нескольких промежуточных продуктов, причем некоторые из них образуются не мгновенно, а для их формирования требуется известный индукционный период. Существенным является то обстоятельство, что у некоторых промежуточных продуктов происходят в растворе необратимые изменения. Все это вместе определяет необратимость изучаемого катализа.

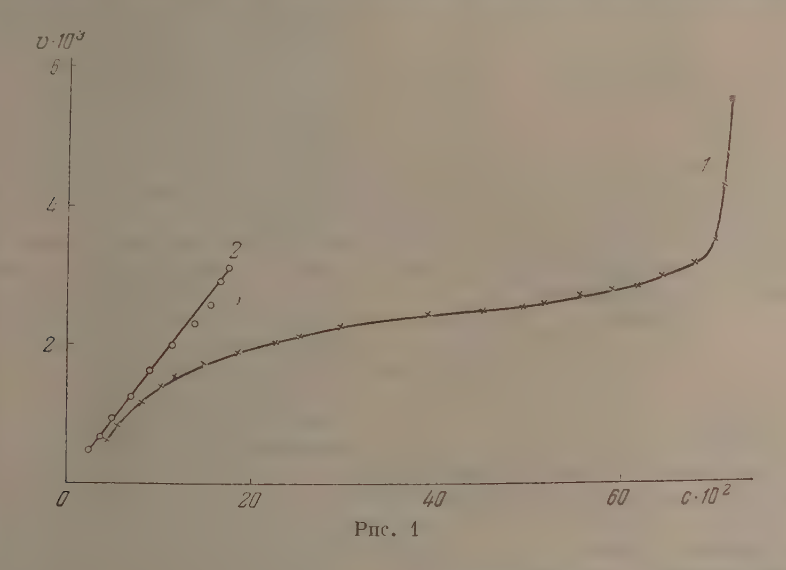


Рис. 1

Влияние концентраций катализаторов. Проведено 5 опытов с семью различными концентрациями $CuSO_4$ и таким же числом концентраций K_2CrO_4. Концентрации катализаторов изменялись в интервале от 0,0005 до 0,0417 *моль/л*. Экспериментальные данные мы приведем только те, которые касаются активирующего влияния катализаторов при их совместном присутствии и где изменяется характер наблюдаемых кинетических кривых.

Как уже указывалось, сульфат меди практически совершенно недеятелен в кислой среде и обладает малой каталитической активностью в нейтральной среде. В щелочной среде катализ перекиси водорода осуществляется осадком гидрата окиси меди, катализ является гетерогенным и происходит со значительной скоростью. Таким образом по мере увеличения pH скорость катализа вполне определенно увеличивается.

Каталитическое действие хромата калия имеет прямо противоположный характер. В нейтральной среде оно не является значительным, хотя и превышает каталитическое действие сульфата меди. При добавлении щелочи скорость распада уменьшается и увеличивается в кислой среде с возрастанием концентрации водородных ионов. Во всех случаях изменения pH среды, катализ перекиси водорода хроматом калия остается гомогенным.

Рассмотрим наши исследования в нейтральной среде при 25 и 35°C. На рис. 2 представлены результаты опытов по исследованию активирующего действия сульфата меди на процесс катализа. Приведенные кривые *1—3* отвечают соответственно следующим концентрациям $CuSO_4$: 0; 0,001; 0,002 *моль/л*. Концентрация хромата калия во всех опытах одинакова и равна 0,00208 *моль/л*. Опыты проводились при 35°C.

Таблица 1

Скорость катализа H_2O_2 в *моль/л мин*·10^3

$c \cdot 10^2$ \ № опыта	1	2	3
80	0,25	0,8	36
100	0,35	1,1	45
120	0,45	1,5	54
140	0,57	2,0	63
160	0,85	2,6	72

Скорости реакций, соответствующие кривой *3*, примерно вдвое больше скоростей, соответствующих кривой *2*. Указанный рост скорости реакции в данном случае пропорционален концентрации сульфата меди.

При тех же условиях сульфат меди катализирует процесс распада перекиси водорода значительно менее активно, чем только один хромат калия. При совместном действии обоих катализаторов скорость реакции возрастает во много раз.

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие вышесказанное. Данные табл. 1 получены из трех опытов, проведенных при 35° с концентрациями катализаторов:

1-й опыт $c_{CuSO_4} = 0{,}00834$ *моль/л*, $c_{K_2CrO_4} = 0$;
2-й опыт $c_{CuSO_4} = 0$, $c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *моль/л*;
3-й опыт $c_{CuSO_4} = 0{,}00834$ *моль/л*. $c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *моль/л*.

В таблице даны значения скоростей реакции распада перекиси водорода, вычисленные для различных концентраций субстрата.

Характерным является изменение кинетического хода катализа при изменении концентраций катализаторов.

На рис. 3 кинетические кривые *1—4* соответствуют различным концентрациям хромата калия: 0,0005; 0,001; 0,008; 0,0417 *моль/л*.

Все опыты выполнены при 25° при постоянном значении концентрации сульфата меди $c_{CuSO_4} = 0{,}001$ *моль/л*.

Кривая *1*, полученная при $c_{K_2CrO_4} < c_{CuSO_4}$ сильно вогнута; кривая *2*, отвечающая $c_{K_2CrO_4} = c_{CuSO_4}$, следует реакции первого порядка.

При концентрациях хромата калия, превышающих концентрации сульфата меди, на кинетических кривых *3*, *4* появляется максимум в начале процесса.

В большинстве случаев скорость реакции возрастает медленнее, чем изменяется концентрация одного из катализаторов в присутствии постоянной концентрации второго катализатора.

На рис. 4 и 5 кинетические кривые отвечают различным концентрациям сульфата меди и одинаковой концентрации хромата калия.

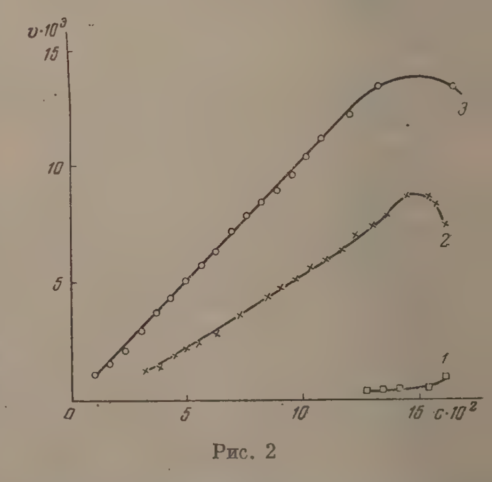


Рис. 2

В серии опытов, изображенных на рис. 4, концентрация хромата калия равнялась 0,0417 *моль/л*, а концентрации сульфата меди во всех случаях были меньшими, равными для кривых *1*, *2*, *3* соответственно: 0,002; 0,004; 0,00834 *моль/л*.

Кривые *1—3* рис. 5 представляют серию опытов, для которых концентрация сульфата меди последовательно увеличивалась: 0; 0,001; 0,008; 0,0208 *моль/л*. Концентрация хромата калия во всех опытах равнялась 0,001 *моль/л*. Опыты проводились при 25° в нейтральной среде.

Анализ кривых рис. 4 и 5 позволяет сделать следующие выводы о влиянии сульфата меди на катализ перекиси водорода хроматом калия.

1. При концентрациях сульфата меди, меньших, чем концентрация хромата калия, активирующее действие первого пропорционально его концентрации. Кинетические кривые в начале процесса имеют максимум, а затем скорость реакции изменяется примерно по уравнению первого порядка.

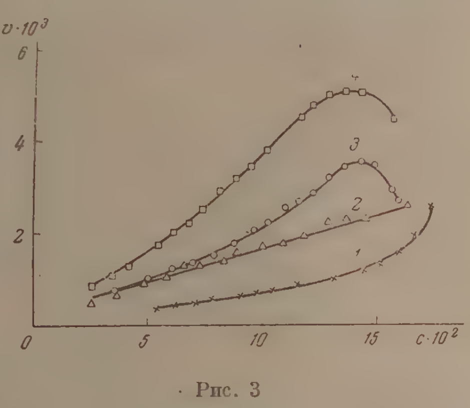


Рис. 3

2. В условиях $c_{CuSO_4} > c_{K_2CrO_4}$ дальнейшее повышение концентрации сульфата меди сравнительно меньше сказывается на скорости реакции, но вызывает изменение самого характера кинетических кривых. В данных условиях, при концентрациях сульфата меди, превышающих концентрацию хромата калия, скорость реакции изменяется приблизительно по уравнению второго порядка. Самым характерным для этой серии опытов является факт изменения, и притом иногда скачком, кинетического хода катализа в узком интервале соотношений концентрации сульфата меди и хромата калия.

Изменение порядка реакции с изменением соотношений концентраций катализаторов указывает на образование нескольких промежуточных продуктов с различным относительным содержанием хрома, меди и перекисного кислорода.

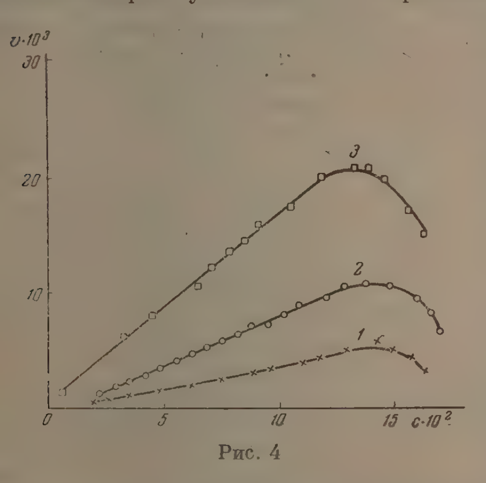


Рис. 4

В л и я н и е т е м п е р а т у р ы. В работах по исследованию кинетики каталитических реакций в растворах связь энергии активации с концентрацией катализаторов не устанавливалась.

Для установления зависимости энергии активации от концентрации катализаторов проведена серия опытов с различными концентрациями катализаторов при трех температурах: 15, 25 и 35°. В этом интервале температур порядок реакции не изменялся.

Энергия активации вычислялась по уравнению Аррениуса. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Данные таблицы показывают, что изменение концентраций сульфата меди и хромата калия противоположно влияют на величину энергии активации. Энергия активации увеличивается с повышением концентрации $CuSO_4$ и уменьшается с увеличением концентрации K_2CrO_4.

Если зависимость энергии активации *E* и концентраций катализаторов изобразить графически в координатах *E* и $\lg c$, то экспериментальные точки

Таблица 2

Влияние концентрации катализаторов c (*моль/л*) на энергию активации реакции E (*ккал/моль*)

Серия опытов							
1	c_{CuSO_4}	0,00834					
	$c_{K_2CrO_4}$	0,001	0,00834	0,0208			
	E	32,8	15,2	11,9			
2	c_{CuSO_4}	0,001					
	$c_{K_2CrO_4}$	0,0005	0,001	0,002	0,00834	0,0208	0,0417
	E	23	19,5	12,6	6,5	6,1	3,4
3	$c_{K_2CrO_4}$	0,001					
	c_{CuSO_4}	0,001	0,00417	0,00834			
	E	19,6	27	32,8			
4	$c_{K_2CrO_4}$	0,00834					
	c_{CuSO_4}	0,001	0,00834				
	E	6,5	15,2				

располагаются приблизительно по прямой линии. Следовательно, зависимость E от c соответствует аналитическому выражению

$$E = a + b \lg c. \qquad (1)$$

Коэффициент b имеет отрицательное значения для хромата калия и положительное — для сульфата меди.

Установление зависимости энергии активации от концентраций катализаторов является одним из интересных результатов настоящей работы и подтверждает мысль о непрерывном изменении состава и свойств промежуточных продуктов, связанном с их образованием и дальнейшими последовательными превращениями.

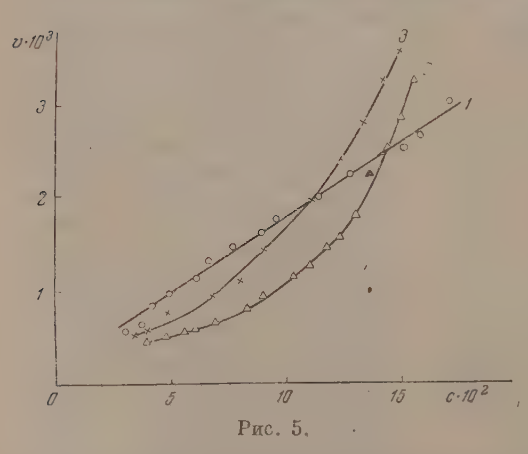


Рис. 5.

Интересны также закономерности изменения энергии активации с температурой, которые установлены в данной серии опытов.

1. Если концентрации катализаторов эквимолярны или близки к эквимолярным, то энергия активации почти не изменяется с температурой и, следовательно, $dE/dT = 0$.

2. При значительных расхождениях в концентрациях катализаторов $dE/dT > 0$, если

$c_{CuSO_4} \gg c_{K_2CrO_4}$, то $dE/dT < 0$, если $c_{CuSO_4} \ll c_{K_2CrO_4}$, то $dE/dT > 0$.

3. Чем больше различаются концентрации катализаторов, тем значительнее изменяется энергия активации с температурой, т. е. тем больше абсолютное значение dE/dT.

Влияние концентрации ионов водорода. Как же указывалось, ионы водорода ускоряют процесс катализа перекиси водорода хроматом калия.

Необходимо учитывать тот общеизвестный факт, что монохроматы в кислой среде переходят в бихроматы по реакции

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O. \qquad (2)$$

Каталитическое же влияние бихромата калия значительно превышает активность монохромата в катализе перекиси водорода.

В отношении уменьшения скорости катализа по мере увеличения концентрации ионов водорода и отсутствия катализа перекиси водорода солями меди в кислой среде существует при этом следующее мнение. Если принять цепной характер реакции распада перекиси водорода

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + OH,$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \rightarrow OH + + H_2O_2 \rightarrow \ldots, \qquad (3)$$

то для возникновения цепей и их последующего развития необходим радикал HO_2, который образуется по реакции

$$Cu^{++} + HO_2^- \rightleftarrows Cu^+ + HO_2. \qquad (4)$$

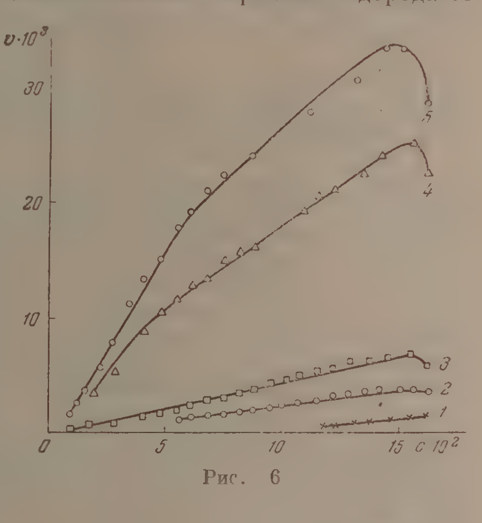


Рис. 6

Кислота обрывает цепи путем подавления диссоциации перекиси водорода на ионы и смещения равновесия в сторону, противоположную образования радикала HO_2 [5]. Для создания кислой среды применялась химически чистая серная кислота. Проведена серия опытов с концентрациями водородных ионов: 0,001; 0,0025; 0,005 и 0,01 *г-экв/л*, на основании которых можно сделать следующие выводы о катализе перекиси водорода системой катализаторов $CuSO_4 + K_2CrO_4$ в кислой среде.

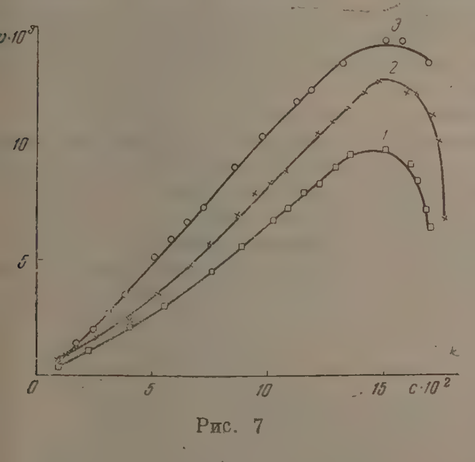


Рис. 7

Сульфат меди, не обладающий каталитической активностью в кислой среде, увеличивает каталитическую активность хромата калия тем больше, чем больше концентрация сульфата меди.

На рис. 6 представлены кинетические кривые, полученные при 25° и $c_{H^+} = 0{,}001$ *г-экв/л* и отвечающие все увеличивающимся концентрациям сульфата меди: 0; 0,001; 0,002; 0,00834; 0,0208 *моль/л* соответствующим кривым *1—5*. Концентрация K_2CrO_4 во всех опытах одинакова и равнялась 0,00834 *моль/л*.

Бо́льшим концентрациям соли меди соответствуют бо́льшие скорости реакции. Для опытов с эквимолярными концентрациями катализаторов

$c_{CuSO_4} = c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834$ *моль/л* скорости реакции приблизительно в 25 раз больше, чем скорость распада перекиси водорода, катализируемая одним хроматом калия. Отмеченные закономерности сохраняются и в среде с большими концентрациями H^+.

В зависимости от соотношения концентраций катализаторов, ускоряющее влияние водородных ионов на скорость реакции может быть значительным, если концентрация хромата калия превосходит концентрацию сульфата меди. Однако, если концентрация сульфата меди значительно превосходит концентрацию хромата калия, то скорость реакции уменьшается с повышением концентрации водородных ионов.

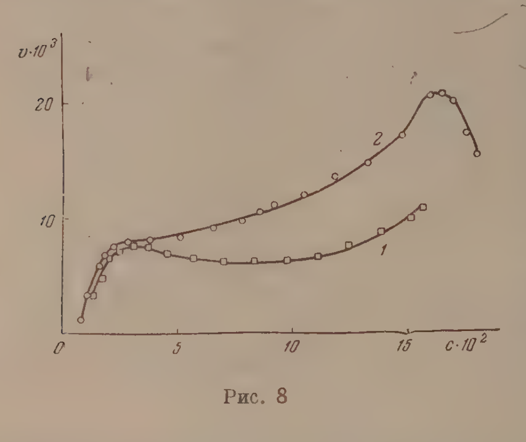


Рис. 8

Кривые *1*, *2*, *3* на рис. 7 соответствуют возрастающим концентрациям водородных ионов: 0,001; 0,0025; 0,005 *г-экв/л*. Опыты выполнены при 25° с концентрациями катализаторов:

$$c_{CuSO_4} = 0{,}002 \text{ моль/л}$$

и

$$c_{K_2CrO_4} = 0{,}00834 \text{ моль/л}.$$

Бóльшим концентрациям ионов водорода отвечает большая скорость реакции.

При больших концентрациях ионов водорода на кинетических кривых появляется максимум в конце реакции, подобно тому как это происходит при катализе H_2O_2 хромовой кислотой и бихроматом калия в кислой среде. Кривые *1*, *2* рис. 8 соответствуют опытам, проведенным при 25° с концентрациями катализаторов:

$$c_{CuSO_4} = 0{,}0208 \text{ моль/л и } c_{K_2CrO_4} = 0{,}00417 \text{ моль/л}.$$

Из этого видно, что, когда концентрация сульфата меди значительно больше концентрации хромата калия,— скорость катализа уменьшается с возрастанием концентрации водородных ионов. Кривая *1* отвечает концентрации серной кислоты, равной 0,01 *N*, а кривая *2* получена при $c_{H_2SO_4} = 0{,}005$ *N*. Скорость реакции, как это следует из рис. 8, на большей части течения процесса изменилась почти обратно пропорционально изменению концентрации серной кислоты. Лишь в последней четверти реакции кинетические кривые почти сходятся, и их ординаты — скорости реакции — мало отличаются друг от друга.

Таким образом при совместном присутствии сульфата меди и хромата калия имеет место совершенно новая качественная и количественная картина каталитического действия при одновременном сохранении, в определенных условиях, некоторых особенностей индивидуального каталитического поведения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности совместного действия сульфата меди и хромата калия, при одновременном сохранении индивидуальностей каждого катализатора, заставляют принять во внимание катализ под влиянием хромата калия и сульфата меди в отдельности.

В нейтральной среде, при малых эквимолярных концентрациях, индивидуальность отдельных катализаторов проявляется в небольшой степени.

При увеличении концентрации ионов водорода равным образом, как при увеличении концентрации хромата калия, повышается влияние а катализ индивидуальных особенностей хромового катализатора и онижается влияние индивидуальных особенностей сульфата меди. Наорот, с уменьшением концентрации ионов водорода либо с относительым увеличением концентрации сульфата меди проявляются особенности, арактерные для катализа одними солями меди.

Катализ перекиси водорода под влиянием каждого катализатора в отльности в различных условиях pH сам по себе является достаточно сложым. При совместном действии обоих катализаторов кинетика катализа, пределяемая разнообразным характером кинетических кривых, являются весьма сложной. Изменение энергии активации также свидетельвует о сложности и своеобразии кинетической картины катализа при вместном действии $CuSO_4$ и K_2CrO_4.

Обобщая теоретические стороны изученного катализа, опирающиеся а экспериментальную основу предлагаемого исследования и прежних иследований одного из нас, можно указать на два важнейших моента.

Разнообразие кривых и их сложность обусловливаются большим чисом промежуточных продуктов. Прямыми опытами доказано, что хромат алия в кислой среде образует с перекисью водорода не менее трех проежуточных продуктов: двух активных и одного малоактивного. При взаиодействии соединений меди с перекисью водорода образуются, по крайней ере, два перекисных продукта: один неактивный и другой активный. С повышением концентрации субстрата увеличивается количество тивного, наиболее богатого кислородом, перхромата при катализе хроатом калия, а также увеличивается количество каталитически неактивого пероксида меди при катализе солями меди. Уже одно это обстоятельво сильно усложняет кинетику катализа при совместном действии обоих тализаторов. В частности, оно одно может определить зависимость скости реакции от начальной концентрации субстрата, от повторного дейвия катализаторов, а также различие кинетических кривых в различных ловиях.

Сопряженное действие сульфата меди и хромата калия, наглядно предавленное в табл. 1, и характер кинетических кривых убеждают нас том, что, наряду с перекисями отдельных катализаторов, образуются омежуточные продукты, содержащие в своем составе медь, хром и перексный кислород, обладающие значительной каталитической активноью.

Изменение порядка реакции при изменении соотношения концентраций тализаторов указывает на то, что изменяется состав и концентрация рхроматов меди [2,6].

Энергия активации изменяется определенным образом с изменением мпературы и с изменением концентрации катализаторов. Это положее является одним из самых главных доказательств существования мнох промежуточных продуктов. Скачкообразное изменение энергии активации указывает на возникновение в системе каждый раз нового соединия.

В исследованном случае катализа сульфатом меди и хроматом калия ергия активации непрерывно изменялась при изменении концентрации тализаторов, в результате чего установлена количественная связь, едставленная в аналитической форме уравнением (1).

Последовательное и закономерное изменение энергии активации при менении условий катализа, в том числе при изменении соотношений концтраций катализаторов, указывает не только на образование многих омежуточных продуктов, но и свидетельствует также о том, что с прожеточными веществами в растворе происходят непрерывные изменения, ражающиеся в изменении их концентрации состава и свойства.

С целью проверки одного из наших предположений об образовании комплексных промежуточных продуктов были проделаны опыты по прямому доказательству их существования.

Переходим к изложению опытов по синтезу и выделению допускаемого перхромата меди.

П е р х р о м а т м е д и. Перхромат меди получался следующим методом. К 10 *мл* 30%-ного раствора перекиси водорода, охлажденной почти до температуры плавления при помощи сухого льда, прибавлялись приблизительно эквимолярные количества насыщенных растворов $CuSO_4$ и K_2CrO_4 при непрерывном перемешивании и охлаждении.

Через 5—10 мин. после смешивания растворов выпадает продукт темнобурого, почти черного цвета. Для более полного осаждения добавлялось 50—80 *мл* охлажденного до температуры сухого льда 96%-ного этилового спирта или абсолютного ацетона.

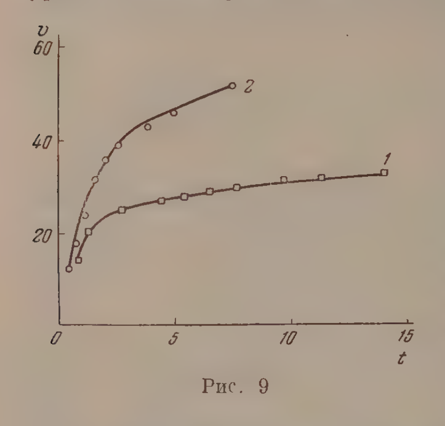


Рис. 9

Продукт отфильтровывался на стеклянном фильтре при разрежении, создаваемом водоструйным насосом, и при охлаждении сухим льдом. Темнобурая окраска фильтрата указывает на некоторую растворимость продукта в воде, и, в противоположность этому, фильтраты, полученные после промывания продукта ацетоном или спиртом, бесцветны. Это доказывает на практическую нерастворимость его в спирте и в ацетоне.

При повторных получениях продукта изменялись следующие условия:

1) количество субстрата изменялось от 7 до 15 *мл* при постоянных количествах растворов сульфата меди, равной 3 *мл* с концентрацией 2,73 *моль/л*, и хромата калия — 7,5 *мл* с концентрацией 1,11 *моль/л*;

2) порядок смешивания катализаторов с субстратом;

3) существенным изменением условий является использование ацетона вместо обычно применяемого спирта.

Во всех указанных условиях продукт получался одинаковым по внешнему виду и по составу. В табл. 3 приведены результаты анализа продукта. Медь и хром определялись иодометрически, а перекисный кислород — газометрическим методом.

Таблица 3

Серия опытов	Порядок прибавления катализаторов	Количество *мл* 30%-ного раствора и осадитель	Число атомов выделившегося кислорода на 1 *моль*	Среднее
1	K_2CrO_4, затем $CuSO_4$	7 *мл*, спирт	1,96; 2,06;	2,01
2	$CuSO_4$, затем K_2CrO_4	10 *мл*, спирт	1,98; 2,15; 2,17; 2,23; 2,19; 1,99; 2,1	2,13
3	$CuSO_4$, затем K_2CrO_4	15 *мл*, ацетон	2,08; 1,96; 1,98	2,0
	Среднее из всех серий опытов			2,05

Результаты анализа приводят к формуле перхромата $CuCrO_6$ или $CuCrO_4 \cdot 2H_2O_2$.

При температуре сухого льда полученный перхромат меди разлагается ень медленно. Анализ продукта, проведенный после хранения его на хом льду в течение нескольких часов, не обнаружил существенного умень- ения кислорода в его составе.

При некотором повышении температуры продукт расплывается и новременно начинается выделение кислорода. При 0° он обладает высо- й лабильностью. На рис. 9 даны кривые *1*, *2* распада перхромата меди и 0° и при 10° (в координатах, V — объем выделившегося кислорода в миллилитрах и t — время в минутах). Наблюдаемое вначале быстрое вы- ление кислорода замедляется примерно через 2 мин. Время полураспада авнялось около 1 мин. при обеих температурах.

Остаток после удаления перекисного кислорода был желтого цвета, егко растворим в разбавленной серной кислоте и представлял собой омат меди. Опыты по выделению и исследованию перхромата меди вляются одним из подтверждений наших положений относительно меха- изма изученной кинетики катализа.

ВЫВОДЫ

1. Скорость каталитического разложения перекиси водорода под влия- ием совместного действия хромата калия и сульфата меди зависит от чальной концентрации субстрата.

Сульфат меди весьма значительно увеличивает каталитическую актив- сть хромата калия в нейтральной и кислой средах. При изменении отношения концентраций катализаторов и ионов водорода изменяется орость катализа, порядок реакции и энергия активации.

2. Энергия активации реакции возрастает с увеличением концентра- и сульфата меди и с уменьшением концентрации хромата калия. При $_{uSO_4} > c_{K_2CrO_4}$ энергия активации увеличивается с повышением темпе- туры, $dE/dT > 0$. При $c_{CuSO_4} < c_{K_2CrO_4}$ имеет место обратная закономер- сть $dE/dT > 0$.

Установление закономерностей в изменении энергии активации яв- ется наиболее интересным результатом настоящего исследования.

3. Непрерывное изменение энергии активации, а также разнообразие нетических кривых в различных условиях опыта, являются доказатель- вом возникновения в изученной системе большого числа промежуточных единений, образуемых как отдельными катализаторами, так и общих, омплексных» состояний.

В подтверждение наших взглядов выделен, до сих пор не исследован- й перхромат меди.

Поступила
29. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

Е. И. Шпитальский, ЖРФ-ХО, часть хим., **42**, 1085, 1910; Н. И. Кобозев и Э. Е. Гольбрайх, Журн. физ. химии, **14**, 1550, 1940.
Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **25**, 323, 1951.
Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Журн. физ. химии, **29**, 84, 1955.
Е. И. Шпитальский, Н. Н. Петин и Б. А. Коновалова, ЖРФ-ХО, часть хим., **60**, 1238, 1928.
Uri, Journ. Phys. Coll. Chem., **53**, 1070, 1949.
Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **25**, 332, 1951.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

С. В. Горбачев

В современных курсах электрохимии концентрационная поляризаци при нестационарном режиме электролиза обычно не рассматриваетс [1—3]. Однако решение ряда задач требовало разработки теории эти процессов. Поскольку в теории диффузии можно использовать математи ческий аппарат теории теплопередачи, а последний разработан с больши совершенством, могло казаться, что решение данной задачи не встрети затруднений.

Первые работы в этом направлении были сделаны еще Гельмгольце [4]. Более основательно эта задача была рассмотрена А. П. Соколовы [5], который рассчитал поляризацию при нестационарном электролизе считая главной причиной поляризации выделение на электродах молеку лярных продуктов электролиза и их диффузию в объем раствора.

Развитие метода полярографии Гейровским [6] вызвало появление ра боты Д. Ильковича [7], в которой задача расчета концентрационной по ляризации была прекрасно решена для случая поляризации капающе ртути в растворе с избытком индифферентного электролита. Решение это задачи Д. Ильковичем подверглось проверке в работах Мак-Жилеври и Э. К. Райдила [8]. Авторы подтвердили решение Д. Ильковича и попутн рассмотрели более общую задачу расчета концентрационной поляризации Следует заметить, что первой работой, учитывавшей особенности задач концентрационной поляризации, была работа Сэнда [9]. Возможно, чт сжатость изложения оставляла ряд неясностей, которые потребовали но вого рассмотрения вопроса. Это новое рассмотрение было предпринят Коттреллем [10], который перенес математический аппарат теории тепло передачи и диффузии на процессы электролиза. Если в работе А. П. Со колова [5] такой перенос был мотивирован представлением автора о ли митирующем значении диффузии молекулярных продуктов электролиза то в работе Коттрелля такой мотивировки уже не содержится. Работ Коттрелля получила широкую известность, чему способствовало глубок сочувственное отношение при изложении ее в авторитетной монографи Ферстера [11] и ряде других монографий. Коттрелль использовал превос ходные работы Стефана и Винера по общей теории диффузии и нескольк упрощенно перенес полученные ими результаты на явления концентра ционной поляризации. При этом он показал на примере электролиза 0,01 N $ZnSO_4$ в насыщенном растворе K_2SO_4, что $I\sqrt{t} = \mathrm{const}$, гд I — плотность тока и t — время. В результате им было получено постоян ство $I\sqrt{t}$ с точностью $\pm 5\%$. Понятно, что удовлетворительное постоян ство этого произведения получено было потому, что подвергаемое электро лизу вещество было взято в растворе, в котором имелся подавляющи избыток индифферентного электролита. Это сближало электролиз с чист диффузионным процессом. Применяя правильное общее уравнение диф фузии, полученное Стефаном, Коттрелль ввел дополнительное услови $I = K(\partial c/\partial x)$ при $x = 0$. Это условие сильно облегчало расчеты, но Коттрелл не заметил, что им вводится элемент внутреннего противоречия, так ка в решение задачи о нестационарном процессе в скрытой форме вводитс условие стационарности.

Работа Коттрелля, к сожалению, не была подвергнута своевремен-й критике, и содержащиеся в ней ошибки проникли в многочисленные следующие работы. Особенно важное значение имело то, что выводы ттрелля и введенные им условия были подробно изложены в книге льтгофа и Лингейна [12], которая получила широкую известность. лее эта постановка задачи проникла в работы В. Г. Левича [13, 14] учебник А. Н. Фрумкина [15]. О некоторых неудачных выводах, к ко-рым приводит указанная постановка задачи, нами было сказано в дру-м месте [16]. При наличии прекрасно разработанного математического парата теории теплопередачи, а затем и диффузии, решение задачи расчете концентрационной поляризации натолкнулось на трудности. звитие математической теории уравнений параболического типа проис-дило под влиянием запросов теории теплопередачи. Теплотехнику олне удовлетворяет такое решение, которое исходит из заданных на-льных условий и включает в себя известный и задаваемый тепловой ре-ымы на поверхности рассматриваемого тела (краевые условия). Если авнения теории теплопроводности перенести на явления электролиза, гда потребуется введение тех же условий, т. е. исходного распределения ектролита в растворе и краевого условия. Но введение краевого ус-вия означает, что нужно заранее предварительно установить концен-ацию у поверхности электрода или градиент концентрации у самой по-рхности электрода. Обычный опыт электрохимии не позволяет с уверен-стью сказать, какова будет концентрация электролита у поверхности ектрода в ходе всего процесса электролиза. Столь же неясен и вопрос градиенте концентрации $\partial c/\partial x$ у поверхности электрода. Задаться этими ачениями в качестве предварительного условия для электрохимии не-зможно. Конечно, можно проделать предварительную разведку, задав-ись каким-либо произвольным, более или менее правдоподобным усло-ем для краевого режима, и посмотреть на результаты, к которым при-дет применение существующих уравнений теории теплопроводимости.

Можно считать, что в упомянутых работах [8, 10, 13] такая разведка ила проделана. Она показала, что получаемый при этом результат, электрохимической точки зрения, не является вполне удовлетворитель-ым. Получающиеся при этом нарушения закона Фарадея, неправдоподоб-е распределение электролита в растворе заставляют считать [16] дачу не решенной, требующей дальнейшего рассмотрения.

В работе [17] мы сделали попытку выйти из затруднительного положе-ия, отказавшись от введения краевого условия. Для решения дифферен-ального уравнения диффузии необходимо введение двух условий. принципе совершенно не обязательно, чтобы такими условиями были пременно начальное и краевое условия. Так как концентрация у по-рхности электрода во всех стадиях электролиза не может считаться евидной и известной, мы предпочли ввести интегральное условие [17,], сводящееся к утверждению, что в процессах электролиза соблюдается кон Фарадея. Нам казалось, что такое условие является гораздо более дежным основанием для последующих расчетов, чем произвольные и иводящие к ошибочным результатам условия $c(x=0)=0$, или $/\partial x = \text{const}$ [13, 16]. Мы не могли, конечно, создать новый раздел тео-и функций параболического типа. Это могут сделать математики, если заинтересуют запросы электрохимии. Новая и непривычная постановка дачи вызвала не продолжение работы над ее решением, а полемические ступления [19, 20, 14], которые защищали прежнюю постановку во-оса, восходящую к указанной работе Коттрелля и ставшую для многих ивычной.

В настоящей работе ставится задача о расчете концентрационной по-ризации в русле привычных методов теории функций параболического па. Но, в отличие от предшествующих работ, краевые условия в этом шении не постулируются, а выводятся в результате анализа соответст-

вующей задачи. В общей постановке решения мы широко использовали превосходную монографию А. Н. Тихонова и А. А. Самарского [21], к которой и просим обращаться за разъяснением вопросов, возникающих в связи с естественной конспективностью изложения этой части настоящей статьи.

ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Требуется рассчитать распределение электролита в любой момент времени, протекшего от начала электролиза в любой точке раствора. Предполагается, что начальная концентрация $c(x, \tau=0)$ во всех частях раствора одинакова и равна c_0. Предполагается, что плотность тока в ходе электролиза поддерживается постоянной, и конвекция отсутствует, что имеет место при горизонтальном расположении электродов у дна сосуда и у поверхности электролита.

Рассмотрение вопроса начнем с решения предварительной задачи, которую можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

с начальным условием

$$c(x, \tau=0) = \varphi(x) \qquad (2)$$

и краевым условием

$$c(x=0, \tau) = \mu(\tau). \qquad (3)$$

Будем искать решение в виде двух слагаемых, из которых первое $U_1(x, \tau)$ выражает влияние только начальных условий, а второе $U_2(x, \tau)$ — влияние только краевых условий:

$$c(x, \tau) = U_1(x, \tau) + U_2(x, \tau). \qquad (4)$$

Условия (2) и (3) при введении слагаемых U_1 и U_2 получат следующий вид:

$$U_1(x, 0) = \varphi(x); \quad U_1(0, \tau) = 0;$$

$$U_2(x, 0) = 0; \quad U_2(0, \tau) = \mu(\tau).$$

Известно, что одним из решений уравнения Фика (1) является уравнение Пуассона

$$c(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{D\tau}}e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D\tau]}\Psi(\varepsilon)\,d\varepsilon. \qquad (5)$$

Дифференцированием (5) легко показать, что при условии четности функции $\Psi(\varepsilon)$ при всех $\tau > 0$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = 0. \qquad (6)$$

Это свойство функции Пуассона может создать затруднения в согласовании с опытными данными. Его можно устранить путем введения вспомогательной функции, позволяющей представить решение в следующем виде:

$$U_1(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D\tau]} - e^{-[(x+\varepsilon)^2/4D\tau]}\right)\varphi(\varepsilon)\,d\varepsilon. \qquad (7)$$

Этим дается вид первого слагаемого в уравнении (4). Эта функция отвечает принятым для нее начальному и краевому условиям.

Обратимся к нахождению второго слагаемого (4), выражающего влияние краевого условия $U_2(0, \tau) = \mu(\tau)$. Предварительно рассмотрим простейший случай, отвечающий постоянству краевого режима:

$$U_2(0, \tau) = \mu(\tau) = \mu_0; \quad U_2(x, 0) = 0. \tag{8}$$

Эти условия вполне соответствуют задаче расчета кинетики растворения. Поэтому мы можем привести соответствующее решение

$$c_0 - c = c_0 \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2} \alpha. \tag{9}$$

Если же упрощающие условия (8) заменить общим условием (3), решение получит следующий вид:

$$U_2(x, \tau) = \int_0^{\tau} \frac{x}{2\sqrt{\pi D(\tau-\theta)^3}} e^{-x^2/4D(\tau-\theta)} \mu(\theta)\, d\theta. \tag{10}$$

Уравнения (7) и (10) дают вид обоих слагаемых в уравнении (4). Теперь обратимся к дальнейшему обобщению решения. Для этого нужно рассмотреть задачу на диффузию с источником

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(x, \tau). \tag{11}$$

Задаваясь нулевыми граничными условиями, можно получить решение, выраженное либо через интеграл ошибок, что удобно для частных вычислений, либо через интеграл Пуассона, что удобней для последующего обсуждения. Последнее решение имеет вид

$$U_3(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau}\int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{D(\tau-\theta)}} \left[e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)]} - e^{-[(x+\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)]}\right] \times \\ \times f(\theta, \varepsilon)\, d\varepsilon\, d\theta. \tag{12}$$

В теории дифференциальных уравнений параболического типа показывается, что уравнение (1) имеет бесконечное число решений, причем сумма решений также является решением. Искомая функция

$$c(x, \tau) = U_1(x, \tau) + U_2(x, \tau) + U_3(x, \tau). \tag{13}$$

Значения слагаемых этого уравнения даются уравнениями (7), (10) и (12). Поэтому общее решение задачи будет иметь вид

$$c(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{D\tau}} \left(e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D\tau]} - e^{-[(x+\varepsilon)^2/4D\tau]}\right) \varphi(\varepsilon)\, d\varepsilon + \\ + \int_0^{\tau} \frac{x}{2\sqrt{\pi D(\tau-\theta)^3}} e^{-x^2/4D(\tau-\theta)} \mu(\theta)\, d\theta + \\ + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau}\int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{D(\tau-\theta)}} \left(e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)]} - e^{-[(x+\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)]}\right) f(\varepsilon, \theta)\, d\varepsilon\, d\theta. \tag{14}$$

В этом решении начальные условия выражены функцией $\varphi(\varepsilon)$, краевые условия функций $\mu(\theta)$ и деятельность источника $f(\varepsilon, \theta)$.

ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩЕГО РЕШЕНИЯ К СЛУЧАЮ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Общее решение (14) сохраняет силу для произвольного вида функций $\varphi(\varepsilon)$, $\mu(\theta)$ и $f(\varepsilon, \theta)$. Применение общего решения к данной задаче требует конкретизации вида этих функций в соответствии с природой рассматриваемых явлений.

Начнем с рассмотрения первого слагаемого, даваемого уравнением (7). Воспользуемся основным свойством интеграла Пуассона, заключающимся в том, что при $\tau \to 0$ он обращается в $\varphi(\varepsilon)$ ([21], стр. 230). Едва ли в настоящее время заслуживают рассмотрения иные начальные условия электролиза, кроме условия равномерного распределения электролита во всем объеме раствора. Поэтому

$$\varphi(\varepsilon) = c_0. \tag{15}$$

Введем вспомогательную переменную α

$$\alpha = \frac{x-\varepsilon}{2\sqrt{D\tau}}; \quad d\varepsilon = -2\sqrt{D\tau}\, d\alpha; \tag{16}$$

$$\text{при} \quad \varepsilon = 0, \quad \alpha = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}; \text{ при } \varepsilon = \infty, \quad \alpha = -\infty.$$

В таком случае

$$U_{11}(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{D\tau}} e^{-[(x-\varepsilon)^2/4D\tau]} c_0 d\varepsilon = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{D\tau}}^{-\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha =$$

$$= -\frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{D\tau}}^{0} e^{-\alpha^2} d\alpha - \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2} d\alpha. \tag{17}$$

Решение выражено через функцию ошибок. Но последняя является четной функцией $\Psi(\varepsilon) = \Psi(-\varepsilon)$. Поэтому

$$U_{11}(x, \tau) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2} d\alpha - \frac{c_0}{2}. \tag{18}$$

Для решения второго интеграла уравнения (7) также введем вспомогательную переменную:

$$\alpha = \frac{x+\varepsilon}{2\sqrt{D\tau}}; \quad d\varepsilon = 2\sqrt{D\tau}\, d\alpha \quad \text{при} \quad \varepsilon = 0,$$

$$\alpha = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \quad \text{при} \quad \varepsilon = \infty, \ \alpha = \infty.$$

В таком случае

$$U_{12}(x, \tau) = -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_0^\infty e^{-[(x+\varepsilon)^2/4D\tau]} d\varepsilon =$$

$$= -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{x/2\sqrt{D\tau}}^{\infty} 2\sqrt{D\tau} e^{-\alpha^2} d\alpha =$$

$$= -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{D\tau}}^{0} e^{-\alpha^2} d\alpha - \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2} d\alpha = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2} d\alpha - \frac{c_0}{2}. \tag{19}$$

Таким образом первое слагаемое общего решения (14) найдено:

$$U_1(x, \tau) = U_{11}(\tau, x) + U_{12}(x, \tau) = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2}\,d\alpha. \tag{20}$$

Для выполнения подсчетов это решение не нуждается в дальнейших реобразованиях, так как для интеграла ошибок имеются удобные таб-ицы.

Обращаемся к обсуждению решения второго слагаемого уравнения (14). это слагаемое вошла функция $\mu(\theta)$, выражающая краевые условия. ыше отмечалось, что при расчете явлений концентрационной поляриза-ации некоторые авторы пытались [10, 12, 13, 15] задаваться краевыми словиями так, как это делается обычно при решении теплотехнических адач. Но опыт электрохимии не дает оснований для предварительного ыражения концентрации у самой поверхности электрода во всех стадиях лектролиза. Произвольное постулирование краевых условий приводит следствиям, противоречащим опытным данным [16, 22]. Поэтому крае-ой режим при электролизе нельзя постулировать. Его нужно исследовать определить.

Решение этой задачи рассмотрим на примере прикатодного слоя при лектролизе раствора сильного электролита с выделением металла.

Мысленно выделим тонкий прикатодный слой раствора с малой тол-циной δ. За малый промежуток времени $\Delta\tau$ при постоянной плотности ока I из слоя δ в результате электролиза удаляется количество ве-щества

$$\Delta m_1 = -\frac{I}{nF}(1 - U_k)\,\Delta\tau = -\frac{IU_a}{nF}\,\Delta\tau\,, \tag{21}$$

де U_a и U_k — числа переноса анионов и катионов. За это же время $\Delta\tau$ быль растворенного вещества в прикатодном слое δ будет частично осполнена диффузией электролита из толщи раствора в количестве

$$\Delta m_2 = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\delta \Delta\tau. \tag{22}$$

Эти два процесса: изъятие вещества электролизом и частичное пополне-ие диффузией, приведут в итоге к некоторому понижению содержания ещества в слое δ

$$\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2.$$

Понижение количества вещества в слое δ означает понижение его кон-ентрации

$$\frac{\Delta m}{V} = \Delta c = \frac{\Delta m}{\delta}; \quad \Delta m = \delta\Delta c.$$

При этом подсчет относится к единице поверхности электрода или, точ-ей, к единице сечения раствора. Переходя от малых $\Delta\tau$ к дифференциа-ам, получим

$$\delta\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{IU_a}{nF} + D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\delta. \tag{23}$$

Учитывая, что $\partial c/\partial\tau < 0$; $\partial c/\partial x > 0$, уравнение (23) полезно предста-вить в следующем виде

$$\frac{IU_a}{nF} = D\frac{\partial c}{\partial x} - \delta\frac{\partial c}{\partial \tau}. \tag{24}$$

Это выражение *показывает, что общая убыль вещества, выражаемая левой частью уравнения (24), частично происходит за счет изъятия имеющегося в растворе вещества, т. е. за счет понижения его концентрации $(-\delta\,\partial c/\partial\tau)$, а частично за счет вещества, приносимого диффузией из толщи раствора $(D\,\partial c/\partial x)$: чем больше поток диффузии, тем меньше понижение концентрации в приэлектродном слое, т. е. тем меньше $\delta\,\partial c/\partial\tau$.

---

* Для случая, когда раствор электролита состоит из ионов различной валентности, полезно вывод уравнения приэлектродного слоя проследить в более общей форме.

Итак рассмотрим тонкий приэлектродный слой, имеющий объем $V = 1^2\delta$, прилегающий к поверхности электрода в 1 *см*². Через границу электрод — раствор при катодном выделении металла с силой тока I разрядится катионов за время $d\tau$

$$-\frac{I}{n_k F}\,d\tau,$$

через границу слоя δ из толщи раствора за то же время придет

$$\frac{I}{n_k F}\,\frac{U_k}{U_k+U_a}\,d\tau + D_k\,\frac{\partial c_k}{\partial x}\,d\tau.$$

Здесь U_k, U_a — подвижности катионов и анионов.

Через ту же внешнюю границу слоя δ анионы будут приноситься диффузией из толщи раствора и уноситься током из слоя в объем.

$$-\frac{I}{n_a F}\,\frac{U_a}{U_k+U_a}\,d\tau + D_a\,\frac{\partial c_a}{\partial x}\,d\tau.$$

Сумма этих процессов поведет к изменению количества вещества в слое δ, причем изменятся количества и анионов и катионов:

$$\frac{dm_a}{V} = dc_a;\quad \frac{dm_k}{V} = dc_k;\ dm_a + dm_k = \delta d\,(c_a + c_k),$$

$$\delta d\,(c_a + c_k) = -\frac{I}{n_k F}\,d\tau + \frac{I}{n_k F}\,\frac{U_k}{U_k+U_a}\,d\tau + D_k\,\frac{\partial c_k}{\partial x}\,d\tau -$$

$$-\frac{I}{n_a F}\,\frac{U_a}{U_k+U_a}\,d\tau + D_a\,\frac{\partial c_a}{dx}\,d\tau.$$

От значений концентраций отдельных ионов, соблюдая условие электронейтральности $c_k n_k = c_a n_a$, перейдем к общей молярной концентрации электролита

$$c = \frac{c_k}{n_a} = \frac{c_a}{n_k}.$$

В таком случае будем иметь

$$\delta\,(n_k + n_a)\,\frac{\partial c}{\partial\tau} = -\frac{I}{n_k F} + \frac{I}{n_k F}\,\frac{U_k}{U_k+U_a} - \frac{I}{n_a F}\,\frac{U_a}{U_k+U_a} +$$

$$+ D_k n_k\,\frac{\partial c}{\partial x} + D_a n_k\,\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{I}{n_k F}\,\frac{U_a}{U_k+U_a}\,\frac{n_a+n_k}{n_a} + (D_k n_a + D_a n_k)\,\frac{\partial c}{\partial x}.$$

$$\delta\,\frac{\partial c}{\partial\tau} = -\frac{I}{n_k F}\,\frac{U_a}{U_k+U_a}\,\frac{1}{n_a} + \frac{D_k n_a + D_a n_k}{n_k + n_a}\,\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Легко заметить, что полученное уравнение при обозначении постоянных сов-

$$\frac{U_a}{U_k+U_a}\,\frac{1}{n_a} = U_A;\quad \frac{D_k n_a + D_a n_k}{n_k + n_a} = D$$

падает с уравнением (24).

Заметим, что решение дифференциального уравнения в частных производных (24) потребовало бы введения граничных условий. Между тем именно недостаток надежно обоснованных граничных условий и вызвал необходимость рассмотрения режима приэлектродного слоя. Без введения произвольных граничных условий возможно получить только тривиальное решение, в котором искомые переменные, вопреки физическому смыслу задачи, вырождаются в постоянные. Мы считаем более строгим и безупречным применение метода Коши.

Обозначим долю участия диффузионного потока в общей убыли вещества, вызываемой электролизом, через $e^{-\psi(\tau)}$. Это обозначение выражает ту мысль, что доля участия диффузионного потока, вероятно, окажется функцией времени. Действительно, в самой начальной стадии электролиза концентрация раствора во всех точках одинакова, участие диффузии незначительно. В этой начальной стадии электролиз протекает преимущественно за счет обеднения приэлектродного слоя. Возникающая при этом неоднородность в распределении растворенного вещества порождает поток диффузии. С течением времени поток диффузии получает возрастающее значение и, при стремлении процесса к стационарности, концентрация у электрода в той или иной степени стабилизируется и $\partial c / \partial \tau \to 0$. В таком случае $D \frac{\partial c}{\partial x} \to \frac{IU_a}{nF}$, т. е. поток диффузии стремится полностью компенсировать обеднение приэлектродного слоя растворенным электролитом:

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{IU_a}{nF} e^{-\psi(\tau)}; \qquad (25)$$

$$-\delta \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{IU_a}{nF} (1 - e^{-\psi(\tau)}). \qquad (26)$$

Для упрощения последующего решения целесообразно экспоненциальный множитель разложить в ряд

$$e^{-\psi(\tau)} \approx 1 - \psi(\tau) = 1 - \alpha; \qquad (27)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{IU_a}{nF} (1 - \alpha),$$

$$-\delta \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{IU_a}{nF} \alpha. \qquad (28)$$

Тем самым $\alpha = \psi(\tau)$ есть доля участия обеднения приэлектродного раствора в общем изъятии вещества электролизом.

При включении тока в первое мгновение произойдет обеднение раствора в тончайшем приэлектродном слое раствора. Но затем, в результате диффузии, зона обеднения будет расширяться, охватывая прилегающие зоны раствора. Средняя скорость продвижения границы этой зоны обеднения можно рассчитать методами теории броуновского движения [23]*. Это позволяет дать независимое определение доли α. Она определяется тем, что δ составляет часть от общей величины зоны обеднения Δ.

На рисунке схематически показано распределение концентрации c электролита в прианодной зоне через малый промежуток времени электролиза $\Delta\tau$. Если бы не было процесссов диффузии, все избыточное вещество, образовавшееся в результате растворения электрода и миграции ионов, осталось бы в тончайшем приэлектродном слое δ. Количество этого избыточного вещества равняется

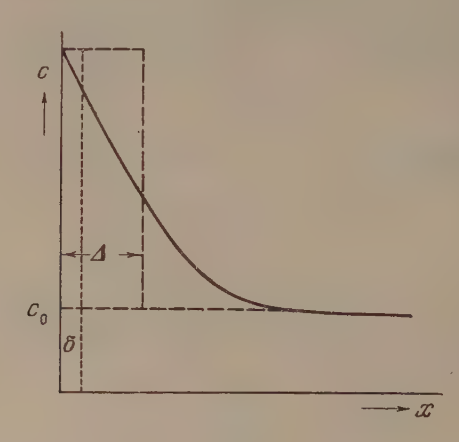
$$\frac{I}{F} \frac{U_a}{U_k + U_a} \frac{n_k + n_a}{n_k n_a}.$$

Но диффузия, являющаяся следствием теплового движения частиц, унесет часть вещества из слоя δ в сторону толщи раствора. Это и показано кривой на рисунке. Теория броуновского движения позволяет рассчитать среднее перемещение частиц, диффундирующих за время τ. На рисунке это среднее перемещение фронта диффузии обозначено Δ. Так как реальное статистическое перемещение здесь заменяется средним перемещением, то

* Более точное решение дано Ю. А. Крутковым [24].

и на рисунке изображен пунктирный прямоугольник с основанием Δ. Избыточное вещество, двигаясь со средней для всех частиц скоростью, как бы распределится в пунктирном прямоугольнике Δ. В этом случае количество избыточного вещества в слое δ составит такую долю от общего его количества, какую δ составляет от Δ, т. е.

$$\delta (n_k + n_a) \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{I}{F} \frac{U_a}{U_k + U_a} \frac{n_k + n_a}{n_k n_a} \frac{\delta}{\Delta}.$$



Согласно формуле Эйнштейна [23]

$$\Delta = \sqrt{2D\tau}.$$

Подставляя в предыдущее уравнение, получим для анодного процесса с ионами разной валентности

$$\delta \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{I}{F} \frac{U_a}{U_k + U_a} \frac{1}{n_k + n_a} \frac{\delta}{\sqrt{2D\tau}}.$$

Чтобы не осложнять вида уравнений, возвратимся к случаю одновалентных ионов $n_k = n_a = 1$ и к рассмотрению катодного процесса. Тогда

$$-\delta \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{IU_a}{nF} \frac{\delta}{\Delta} = \frac{IU_a}{nF} \frac{\delta}{\sqrt{2D\tau}}. \qquad (29)$$

Отсюда

$$-\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{IU_a}{nF} \frac{1}{2\sqrt{D\tau}}. \qquad (30)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$c_0 - c = \frac{2IU_a}{nF\sqrt{2D}} \sqrt{\tau}. \qquad (31)$$

Это решение является приближенным, полученным с разложением в ряд экспоненциальной функции (27). Более точное решение может быть получено, если учесть уравнения (27) и (28). Тогда, вместо уравнения (30), будем иметь

$$-\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{IU_a}{nF} \left(1 - e^{-\delta/\sqrt{2D\tau}}\right). \qquad (32)$$

Соответственно для градиента концентрации по уравнению (24) получим

$$D\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{IU_a}{nF} e^{-\delta/\sqrt{2D\tau}}. \qquad (33)$$

Соотношение между градиентом концентрации и изменением концентрации во времени $\partial c/\partial\tau$, а также характер их хода во времени показаны на рисунке. Как и следовало ожидать, градиент концентрации плавно растет с течением времени, а производная $\delta\,(\partial c/\partial\tau)$, постепенно понижаясь, стремится к относительной стабилизации.

Интегрирование уравнения (32) связано с известными трудностями. Если прибегнуть к разложению в ряд и ограничиться первым приближением, мы вернемся к приближенному уравнению (31). При выполнении прямого интегрирования получается ряд, неудобство которого особенно выступает при переходе к определенному интегралу с пределами от нуля до τ. Обращает на себя внимание то, что в уравнение (32) вошла толщина обменного приэлектродного слоя δ, которую нельзя считать известной. Может показаться, что уравнение (32) дает возможность определить эту интересную величину. Однако подсчеты показывают крайне малую чувствительность функции (32) к численному значению δ. Изменяя эти значения от 10^{-8} до 10^{-5} *см*, мы получаем реально совпадающие значения. В широком диапазоне продолжительностей электролиза (от 10^{-6} сек. до 4 недель) логарифм этой функции оказывается практически линейной функцией от $\lg(D\tau)$. Поэтому почти без понижения точности результатов эту функцию можно заменить простым выражением:

$$-\frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{IU_0}{nF}\,0{,}71\,(D\tau)^{1/2}. \qquad (34)$$

После интегрирования получим

$$c_0 - c = \frac{IU_0}{nF}\frac{1{,}42}{\sqrt{D}}\sqrt{\tau}. \qquad (35)$$

Таким образом попытка уточнения, связанная с приближенным интегрированием уравнения (32), вновь привела к результату, реально не отличающемуся от уравнения (31). Итак решение поставленной задачи, хотя и несколько приближенное, получено. Уравнение (31) или (35) позволяет дать выражение для функции:

$$\mu(\theta) = c\,(x=0,\tau) = c_0 - \frac{1{,}414\,IU_a}{n_a n_k F\sqrt{D}}\,\theta^{1/2}. \qquad (36)$$

Подставляя это выражение во второе слагаемое общего решения (14), получим

$$U_2(x,\tau) = \frac{x}{2\sqrt{\pi D}}\int\limits_0^{\tau}\left(c_0 - \frac{1{,}414\,IU_a}{nF\sqrt{D}}\,\theta^{1/2}\right)(\tau-\theta)^{-3/2}\,e^{-x^2/4D(\tau-\theta)}\,d\theta. \qquad (37)$$

Этим дается выражение для второго слагаемого общего решения (14). Теперь можно обратиться к третьему слагаемому. Третье слагаемое $U_3(x,\tau)$ вводит в общее решение учет деятельности источника. При электролизе деятельность источника заключается в том, что прохождение электричества, согласно законам Фарадея, вызывает либо выделение на электроде эквивалентных количеств вещества, либо исчезновение одних и появление других веществ в эквивалентных количествах. Для суждения об изменениях концентрации веществ в растворе необходимо также учесть явления переноса по Гитторфу.

На примере катодного процесса с выделением металла, общая убыль вещества при электролизе с постоянной плотностью тока для любого момента времени τ выразится как $\frac{IU_a}{nF}\tau$.

Отсюда мощность источника или, как принято называть в математической литературе, плотность источника выразится следующим образом

$$f(\varepsilon, \theta) = \frac{IU_a}{nF}. \tag{38}$$

Пользуясь этим выражением, можно найти значение третьего слагаемого в общем решении (14):

$$U_3(x, \tau) = \frac{IU_a}{2nF\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{D(\tau-\theta)}} \left[e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)} - e^{-(x+\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}\right] d\varepsilon\, d\theta. \tag{39}$$

Теперь имеется возможность представить решение задачи о концентрационной поляризации. Используя уравнения (20), (37) и (39), получим

$$c = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2} d\alpha +$$

$$+ \frac{x}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^\tau \left(c_0 - \frac{1{,}414\, IU_a}{n_a n_k F\sqrt{D}} \theta^{1/2}\right)(\tau-\theta)^{-3/2} e^{-x^2/4D(\tau-\theta)} d\theta +$$

$$+ \frac{IU_a}{2nF\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{D(\tau-\theta)}} \left[e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)} - e^{-(x+\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}\right] d\varepsilon\, d\theta. \tag{40}$$

Уравнение (40) является решением поставленной задачи.

ПРИБЛИЖЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Хотя поставленная задача принципиально решена, однако большим неудобством для применения этого решения является то, что в уравнение концентрационной поляризации вошли интегралы. Хотя в первое слагаемое вошла неинтегрируемая функция, но это не мешает расчетам, так как численные значения этого интеграла, под названием интеграла ошибок, приводятся во многих справочниках.

Обратимся ко второму слагаемому. Конечно, было бы желательно найти точное решение этого интеграла. Нам пришлось ограничиться приближенным решением. Подинтегральная функция выражается несимметричной кривой с максимумом, которая со стороны малых значений $(\tau - \theta)$ весьма круто ограничивается экспоненциальным множителем, а со стороны больших значений $(\tau - \theta)$ почти полностью определяется предэкспоненциальным множителем. Этим и указывается предлагаемый способ приближенного решения второго интеграла в уравнении (40). Дифференцируя подинтегральную функцию по θ и приравнивая производную нулю, находим положение максимума кривой $\theta_{\text{макс}}$:

$$\theta_{\text{макс}} = f(c_0, x\tau I, U_a, D).$$

В каждом конкретном случае для заданных условий электролиза значение $\theta_{\text{макс}}$ может быть найдено графическим методом. Определив

оложение максимума, будем иметь*

$$U_2(x,\tau)\approx\frac{x}{2\sqrt{\pi D}}\int\limits_{\theta_{\text{макс}}}^{\tau}\left(c_0-\frac{1{,}414\,IU_a}{nF}\theta^{1/2}\right)(\tau-\theta)^{3/2}d(\tau-\theta)=$$

$$=2\frac{c_0}{\sqrt{\theta_{\text{макс}}}}-2\frac{c_0}{\sqrt{\tau}}-\frac{2{,}828\,IU_a}{nF}\sqrt{\frac{\tau-\theta_{\text{макс}}}{\theta_{\text{макс}}}}-$$

$$-\frac{1{,}414\,IU_a}{nF}\arcsin\left(1-2\frac{\theta_{\text{макс}}}{\tau}\right)-\frac{0{,}707\,IU_a\pi}{nF}. \qquad (41)$$

Обращаемся к третьему слагаемому уравнения (40). Рассмотрим начала вопрос об интегрировании по ε. К сожалению, нет возможности олучить точное решение этого интеграла или свести его к интегралу шибок. Невозможно использовать и разложение в ряд, так как при ределах интегрирований от нуля до бесконечности ряд превратится в азность бесконечностей, т. е. неопределенность. Поэтому используем ледующий прием:

$$\int\limits_0^{\infty}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d\varepsilon=-\int\limits_x^{-\infty}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d(x-\varepsilon)=$$

$$=-\int\limits_x^{0}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d(x-\varepsilon)-\int\limits_0^{\infty}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d(x-\varepsilon)=$$

$$=\int\limits_0^{x}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d(x-\varepsilon)-\sqrt{\pi D(\tau-\theta)}. \qquad (42)$$

Изменение пределов интегрирования позволяет теперь использовать азложение функции в ряд. Разлагая в ряд и интегрируя, получим

$$\int\limits_0^{\infty}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d\varepsilon=-\sqrt{\pi D(\tau-\theta)}+x-\frac{1}{3}\frac{x^3}{4D(\tau-\theta)}+$$

$$+\frac{1}{10}\frac{x^5}{16D^2(\tau-\theta)^2}-\frac{1}{42}\frac{x^7}{64D^3(\tau-\theta)^3}+\ldots \qquad (43)$$

Легко показать, что этот ряд является сходящимся быстрей, чем ряд ля экспоненты.

Сходным способом удается получить решение и второго интеграла

$$\int\limits_0^{\infty}e^{-(x-\varepsilon)^2/4D(\tau-\theta)}d\varepsilon=\sqrt{\pi D(\tau-\theta)}-x+\frac{1}{3}\frac{x^3}{4D(\tau-\theta)}-$$

$$-\frac{1}{10}\frac{x^5}{16D^2(\tau-\theta)^2}+\frac{1}{42}\frac{x^7}{64D^3(\tau-\theta)^3}-\ldots \qquad (44)$$

Выполнив таким образом интегрирование по ε третьего слагаемого в равнении (40), подставим выражения (43) и (44) и обозначим получающееся при этом подинтегральное выражение буквой ν. Тогда получим

$$U_3(c,\tau)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{IU_a}{nF}\int\limits_0^{\tau}\nu d\theta.$$

* См. в конце статьи примечание при корректуре.

Выполняем интегрирование ряда и, отбрасывая мнимые слагаемые получим

$$U_3(x,\tau) = -\frac{IU_a}{nF} + \frac{2}{\sqrt{\pi D}}\frac{IU_a}{nF}x\sqrt{\tau}\times$$

$$\times\left(1+\frac{1}{3}\frac{x^2}{4D\tau}-\frac{1}{30}\frac{x^4}{16D^2\tau^2}+\frac{1}{210}\frac{x^6}{64D^3\tau^3}-\frac{1}{1512}\frac{x^8}{256D^4\tau^4}+\ldots\right). \quad (45)$$

Рассмотрение полученного ряда и сопоставление его с рядом, на который разлагается интеграл ошибок, показывает, что они являются взаимозаменяемыми для случаев медленной сходимости, т. е. для случаев, когда $x/2\sqrt{D\tau}>1$. Эта взаимозаменяемость пропадает при быстрой сходимости, т. е. для $x/2\sqrt{D\tau}\ll 1$. Но при быстрой сходимости можно пользоваться и самим выражением (45). Используя это свойство ряда (45), обратим также внимание на то, что с большой степенью точности можно получить

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y\int_0^y e^{-y^2}\,dy\,dy = \frac{0,96\,y^2}{y+1}. \quad (46)$$

В нашем случае $y = x/2\sqrt{D\tau}$.

Используя уравнения (45) и (46), получим

$$U_3(x,\tau) = -\frac{IU_a}{nF}\tau + \frac{3}{\sqrt{\pi D}}\frac{IU_a}{nF}x\sqrt{\tau} - 1,92\sqrt{D}\frac{IU_a}{nF}\frac{\tau x}{x+2\sqrt{D\tau}}. \quad (47)$$

Используя полученные приближенные решения интегралов, мы можем уравнению концентрационной поляризации придать следующий вид:

$$c = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\alpha^2}d\alpha + 2\frac{c_0}{\sqrt{\theta_{\text{макс}}}} - 2\frac{c_0}{\sqrt{\tau}} -$$

$$-\frac{2,828\,IU_a}{nF}\sqrt{\frac{\tau-\theta_{\text{макс}}}{\theta_{\text{макс}}}} - \frac{1,414\,IU_a}{nF}\arcsin\left(1-2\frac{\theta_{\text{макс}}}{\tau}\right) -$$

$$-\frac{0,707\,IU_a\pi}{nF} - \frac{IU_a}{nF}\tau + \frac{3}{\sqrt{\pi D}}x\sqrt{\tau} - 1,92\sqrt{D}\frac{IU_a}{nF}\frac{\tau x}{x+2\sqrt{D\tau}}. \quad (48)$$

Полученное выражение не отличается простотой и математическим изяществом. Но устранить эту сложность можно или искажением физического смысла задачи или развитием самой математической теории параболических функций в направлении приближения ее к запросам не только теплотехники и геофизики, но также и электрохимии.

ВЫВОДЫ

1. Дан вывод краевого условия для случая концентрационной поляризации при электролизе с постоянной плотностью тока.
2. Общее уравнение для диффузии с источником решено с применением полученного краевого условия.
3. Предложены способы приближенного интегрирования уравнения для концентрационной поляризации.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 1. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kortüm, J. O. M. Bockris, Textbook of Electrochemistry. Elesevier P. S. Amsterdam, 1951.
2. S. Glasstone, An Introduction to Elecrochemistry, N. Y., 1949.
3. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
4. H. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen, Barth, Leipzig, 1882.
5. А. П. Соколов, Труды Общ. любит. естеств., 3, 22, 1890.
6. J. Heyrovsky, Chem. listy, 16, 256, 1922; Phil. Mag., 45, 303, 1923.
7. D. Ilkovic, Coll. Czechosl. chem. comm., 8, 13, 1936.
8. D. McGillavry, E. K. Rideal, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 56, 1013, 1937; 57, 33, 1938.
9. M. Sand, Phil. Mag., 1, 48, 1901.
10. F. G. Cottrell, Zs. phys. Chem., 42, 385, 1903.
11. F. Foerster, Elektrochemie wasseriger Lösungen, Leipzig, Barth, 1905, 1915, 1921, 1923.
12. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, N. Y., 1941.
13. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.
14. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 29, 734, 1955.
15. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
16. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 30, 1151, 1956.
17. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
18. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 1133, 1951.
19. Н. Н. Туницкий, Журн. физ. химии, 24, 1515, 1950; 25, 1132, 1951.
20. M. Smutek, Chem. listy, 47, 963, 1953.
21. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехтеоретиздат, М., 1953.
22. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1684, 1954.
23. M. Smoluchowski, Bull Acad science Cracovie, 202, 1906. A. Einstein, Ann. Phys., 17, 549, 1905.
24. Ю. А. Крутков, Броуновское движение, ОНТИ, М., 1936, стр. 497.

Примечание при корректуре. Точное решение интеграла U_2 можно получить следующим способом:

$$U_2(x, \tau) = \frac{x}{2\sqrt{\pi D}} \int\limits_0^\tau \left(c_0 - \frac{1{,}414\, IU_a}{nF\sqrt{D}}\, \theta^{1/2} \right) (\tau - \theta)^{-3/2} \exp\left(- \frac{x^2}{4D(\tau - \theta)} \right) d\theta =$$

$$= \frac{xc_0}{2\sqrt{\pi D}} \int\limits_0^\tau (\tau - \theta)^{-3/2} \exp\left(- \frac{x^2}{4D(\tau - \theta)} \right) d\theta -$$

$$- \frac{0{,}707\, IU_a\, x}{DnF\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\tau \theta^{1/2} (\tau - \theta)^{-3/2} \exp\left(- \frac{x^2}{4D(\tau - \theta)} \right) d\theta.$$

Рассмотрим первый интеграл

$$U_{21} - \frac{xc_0}{2\sqrt{\pi D}} \int\limits_0^\tau (\tau - 0)^{-3/2} \exp\left(- \frac{x^2}{4D(\tau - \theta)} \right) d\theta.$$

Для удобства подсчетов введем сокращенные обозначения

$$\frac{2\sqrt{\pi D}}{xc_0} U_{21} = U_{21}^*; \quad \frac{x^2}{4D} = A$$

$$U_{21}^* = \int\limits_0^\tau (\tau - \theta)^{-3/2} \exp\left(- \frac{A}{\tau - \theta} \right) d\theta.$$

Введем вспомогательную переменную

$$y = \frac{1}{\sqrt{\tau - \theta}};$$

$$U_{21}^{*}=\int_{\tau^{-1/2}}^{\infty} y^{3}\exp(-Ay^{2})\frac{2}{y^{3}}\,dy=2\int_{\frac{1}{\sqrt{\tau}}}^{\infty}\exp(-Ay^{2})\,dy.$$

Если

$$Ay^{2}=\alpha^{2};\qquad dy=\frac{1}{\sqrt{A}}\,d\alpha,\quad \text{то}$$

$$U_{21}^{*}=\frac{2}{\sqrt{A}}\int_{\sqrt{\frac{A}{\tau}}}^{\infty}e^{-\alpha^{2}}\,d\alpha=-\frac{2}{\sqrt{A}}\int_{0}^{\sqrt{\frac{A}{\tau}}}e^{-\alpha^{2}}\,d\alpha+\frac{2}{\sqrt{A}}\int_{0}^{\infty}e^{-\alpha^{2}}d\alpha$$

$$U_{21}^{*}=\sqrt{\frac{\pi}{A}}-\sqrt{\frac{\pi}{A}}\,\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{A}{\tau}}\right)=\sqrt{\frac{\pi}{A}}\left[1-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{A}{\tau}}\right)\right].$$

Подставляя принятые выше обозначения, получим

$$U_{21}=c_{0}\left[1-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^{2}}{4D\tau}}\right)\right].$$

Обращаемся к решению второго интеграла

$$U_{22}=-\frac{0{,}707\,IU_{A}x}{DnF\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\tau}\theta^{1/2}(\tau-\theta)^{-3/2}\exp\left(-\frac{x^{2}}{4D(\tau-\theta)}\right)d\theta.$$

Введем обозначения

$$-\frac{DnF\sqrt{\pi}}{0{,}707IU_{A}x}U_{22}=U_{22}^{*};\qquad \frac{x^{2}}{4D}=A,$$

$$U_{22}^{*}=\int_{0}^{\tau}\theta^{1/2}(\tau-\theta)^{-3/2}\exp\left(-\frac{A}{\tau-\theta}\right)d\theta.$$

Используем вспомогательную переменную

$$y=\sqrt{\frac{\theta}{\tau-\theta}},$$

тогда

$$U_{22}^{*}=\int_{0}^{\infty}y\,\frac{1+y^{2}}{\tau}\exp\left(-A\,\frac{1+y^{2}}{\tau}\right)\frac{2\tau y}{(1+y^{2})^{2}}\,dy=$$

$$=2\int_{0}^{\infty}\frac{y^{2}}{1+y^{2}}\exp\left[-\frac{A}{\tau}(1+y^{2})\right]dy=$$

$$=2\int_{0}^{\infty}\exp\left[-\frac{A}{\tau}(1+y^{2})\right]dy-2\int_{0}^{\infty}\frac{\exp\left[-\frac{A}{\tau}(1+y^{2})\right]}{1+y^{2}}\,dy.$$

Первый из этих интегралов решается просто

$$2\int_{0}^{\infty}\exp\left[-\frac{A}{\tau}(1+y^{2})\right]dy=\sqrt{\frac{\pi\tau}{A}}\exp\left(-\frac{A}{\tau}\right).$$

Второй интеграл удается решить следующим способом:

$$2\int_{0}^{\infty}\frac{\exp\left[-\frac{A}{\tau}(1+y^{2})\right]}{1+y^{2}}\,dy=2\int_{0}^{\infty}\frac{\exp[-\alpha(1+y^{2})]}{1+y^{2}}\,dy=S$$

$$\frac{dS}{d\alpha} = 2\int_0^\infty -\frac{(1+y^2)\exp[-\alpha(1+y^2)]}{1+y^2}\,dy = -2\int_0^\infty \exp[-\alpha(1+y^2)]\,dy =$$

$$= -2\exp(-\alpha)\int_0^\infty \exp(-\alpha y^2)\,dy = -\frac{\sqrt{\pi}\exp(-\alpha)}{\sqrt{\alpha}}.$$

юда

$$S = -\sqrt{\pi}\int \frac{e^{-\alpha}}{\sqrt{\alpha}}\,d\alpha.$$

я помощи переменной $\beta^2 = \alpha$; $d\alpha = 2\beta\,d\beta$; получим

$$S = -\sqrt{\pi}\int \frac{e^{-\beta^2}}{\beta}\,2\beta\,d\beta = -2\sqrt{\pi}\int e^{-\beta^2}\,d\beta = -2\sqrt{\pi}\int_0^\beta e^{-\beta^2}\,d\beta + L =$$

$$= \pi\,[1 - \operatorname{erf}\sqrt{\alpha}\,] = \pi\left[1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{A}{\tau}}\right].$$

ким образом

$$U^*_{22} = \sqrt{\frac{\pi\tau}{A}}\exp\left(-\frac{A}{\tau}\right) - \pi\left[1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{A}{\tau}}\right].$$

тывая принятые обозначения, получим

$$U_{22} = -\frac{1{,}414\,IU_a}{nF}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) +$$

$$+\frac{0{,}707\,IU_a\sqrt{\pi}}{DnF}\,x\left[1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right].$$

м самым получаем строгое решение интеграла U_2 для катодного процесса

$$U_2(x,\tau) = U_{21} + U_{22} =$$

$$= c_0\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right] - \frac{1{,}414\,IU_a}{n_a n_k F}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) +$$

$$+\frac{0{,}707\,IU_a\,x\sqrt{\pi}}{Dn_a n_k F}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right].$$

Аналогично для анодного процесса будем иметь

$$U_2(x,\tau) = c_0\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right] + \frac{1{,}414\,IU_k}{n_a n_k F}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) -$$

$$-\frac{0{,}707\,IU_k x\sqrt{\pi}}{Dn_a n_k F}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right],$$

$$U_1(x,\tau) + U_2(x,\tau) = c_0 + \frac{1{,}414\,IU_k}{n_a k_k F}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) +$$

$$+\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right]\left(2c_0 - \frac{0{,}707\,IU_k x\sqrt{\pi}}{Dn_a n_k F}\right).$$

Для катодного процесса

$$U_1 + U_2 = c_0\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right) + c_0 - c_0\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right) -$$

$$-\frac{1{,}414\,IU_a}{n_a n_k F}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) + \frac{0{,}707\,IU_a x\sqrt{\pi}}{Dn_a n_k F}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right] =$$

$$= c_0 - \frac{1{,}414\,IU_a}{n_a n_k F}\sqrt{\frac{\tau}{D}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) +$$

$$+\frac{0{,}707\,IU_a\,x\sqrt{\pi}}{Dn_a n_k F}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{x^2}{4D\tau}}\right)\right].$$

При получении точного решения ценная помощь была оказана проф. В. К. Тур-ым, которому считаю своим долгом выразить благодарность.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

II. ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ ОБЛАСТИ

Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев

Теории стеклянного электрода основываются на определенных представлениях о характере взаимодействия поверхности стеклянного электрода с ионами и молекула ми растворителя. Критерием правильности таких теорий служили до недавне времени лишь факты соответствия действительных электрохимических свойств стек лянного электрода теоретическим, выведенным на основании тех или иных представле ний о механизме взаимодействия электродного стекла с растворами.

Работы, посвященные непосредственному исследованию взаимодействия стек лянного электрода с ионами из растворов немногочисленны. Трудность их постановк заключается, главным образом, в том, что взаимодействие стекла с растворам ограничивается тонким поверхностным слоем стекла (порядка 10^{-5} *см*). Поэтому изм нения в составе стекла и раствора крайне невелики и не поддаются надежному опр делению при помощи обычных аналитических методов. Хотя попытки таких определ ний имели место [1], основанные на них выводы, в силу указанных обстоятельст нельзя признать убедительными. Первый путь преодоления аналитических трудност заключается в очень сильном увеличении поверхности стекла, взаимодействующе с данным объемом раствора. В этом случае изменения в составе стекла и раство поддаются надежному определению. Б. П. Никольский и Е. А. Матерова [2] исс довали таким образом адсорбцию катионов на стеклянных порошках, однако эти р зультаты получены при взаимодействии стекла с растворами в течение 5 суток, в время как измерения со стеклянным электродом производятся в течение нескольки минут.

Второй путь преодоления указанных выше трудностей заключается в резк повышении чувствительности аналитических методов. В этом отношении непре зойденным является метод радиоактивных индикаторов, при помощи которого, к показывает опыт, можно количественно измерять сорбционные эффекты непосредс венно в поверхности стеклянного электрода, уже при времени взаимодействия с раст рами, соответствующем времени измерения pH стеклянным электродом.

Хенсли, Лонг и Виллард [3—5] указанным методом исследовали адсорбцию р диоактивных ионов из растворов на стеклянных пластинках. Однако они не стави своей целью исследование свойств стеклянного электрода. Кроме того, исследован ограничивалось областью слабощелочных растворов (до pH = 11), в то время как на более интересные для теории стеклянного электрода эффекты должны наблюдаться* области значений pH = 11—14.

В предыдущей нашей работе [6] изложены результаты исследован адсорбции радиоактивных ионов на стекле в кислой области. Там же и ложена методика измерений и расчетов.

В настоящей статье излагаются результаты исследования стеклянно электрода методом радиоактивных индикаторов в щелочной области.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применялись радиоактивные изотопы Na^{24} (период полура пада $T = 15{,}1$ часа), K^{42} ($T = 12{,}8$ часа), Cs^{134} ($T = 2{,}3$ года), C ($T = 152$ дня) и Br^{82} ($T = 34$ часа).

В опытах с шарообразными стеклянным электродами проведение количественных измерений адсорбц в поверхности электродов наталкивается на трудность измерения эффе тивности счета η, входящей в основную расчетную формулу [6]:

$$N = \frac{cN_A\ I_0}{\eta I_0^* S},$$

* Для стекол обычного электродного состава.

е N — число меченых ионов, адсорбированных на 1 $см^2$ видимой поверхности; c — концентрация меченых ионов в растворе в *г-атом/л*, N_A — число Авогадро; I_0 — интенсивность излучения поверхности, зарегистрированная счетчиком: I_0^* — полная интенсивность излучения 1 *л* раствора; — поверхность погружаемой в раствор части стекла.

Для определения величины $\eta = I_2/I_1$ радиоактивный препарат с известной интенсивностью излучения I_1 (стандарт) необходимо нанести тонким равномерным слоем на всю погружаемую поверхность стеклянного электрода и произвести измерение интенсивности излучения I_2 при строго фиксированном расположении стеклянного электрода по отношению к счетчику. Однако при испарении нанесенного на поверхность электрода стандартного раствора оставшиеся радиоактивные соли скопляются на отдельных участках. В связи с этим в наших опытах наблюдались большие расхождения в значении определяемых величин η для одного и того же электрода. Вместе с тем при изменении адсорбции из растворов, меченных определенным изотопом, η и S для данного электрода остаются постоянными, поскольку стандартизуется уровень погружения в раствор и расположение электрода в свинцовом домике. Если в различные растворы данной серии измерений введены одинаковые количества радиоактивного вещества ($I_0^* = \text{const}$), то выражение (1) можно записать так:

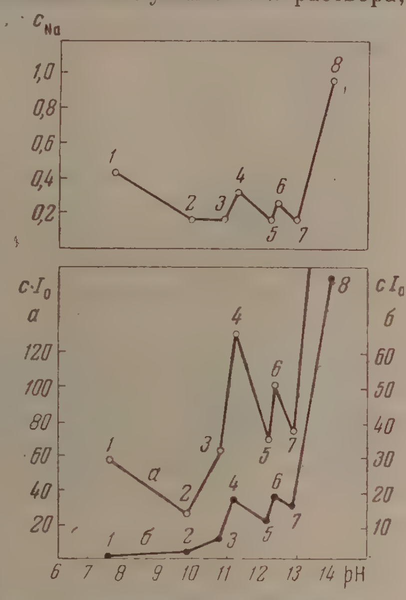


Рис. 1. Адсорбция ионов натрия. *а* — на стекле Мак-Иннеса и Дола, *б* — на стекле «Дружная горка» № 23

$$N = cI_0 \frac{N_A}{I_0^* \eta S} = cI_0 K', \tag{2}$$

е K' — постоянная величина.

На рис. 1 приведены значения произведений cI_0, прямо пропорциональные адсорбции ионов натрия на стеклянном электроде из стекла Мак-Иннеса и Дола, а также на модели стеклянного электрода, изготовленной из стекла «Дружная горка» № 23 и применявшейся для сравнения.

Электроды погружались в буферные растворы, меченные радиоактивной солью ^{24}Cl. Буферный раствор *1* готовился по Мак-Ильвену, буферные растворы *2*, *3* и — по Зеренсену, *5*, *6* - по Рингеру (см. [7]); *7* и *8* — растворы NaOH. Для всех растворов $I_0^* = \text{const}$.

В верхней части рис. 1 показаны концентрации ионов натрия в растворах. Электроды погружались в растворы (до метки на шейке электрода) на 10 мин., промывались *мл* проточной дистиллированной воды, сушились фильтровальной бумагой и располагались в свинцовом домике для измерения интенсивности излучения их поверхности. Как видно из рис. 1, 60 *мл* промывной воды достаточно для удаления радиоактивного раствора с поверхности (точка *1* для электрода из стекла № 23).

Перед погружением в каждый последующий раствор стеклянные электроды вымывались в 0,1 *N* HCl до полного удаления адсорбированных радиоактивных катионов.

Рассмотрение рис. 1 показывает, что качественно адсорбционные кривые для обоих электродов совершенно подобны. Адсорбция на стекле возрастает с ростом pH и ростом концентрации ионов натрия. В растворах *3*, *5* и *7*, где концентрация ионов натрия постоянна ($c_{Na^+} = 0{,}16$ *г-экв/л*), адсорбция возрастает с ростом pH.

На рис. 2 приведены результаты исследования адсорбции на стеклян ном электроде из стекла Юза в серии тех же буферных растворов, но с по стоянной концентрацией ионов натрия, составлявшей 0,382 *г-экв/л*. Электрод промывался 280 *мл* проточной воды. Из рис. 2 следует, что в се рии растворов с постоянной концентрацией ионов натрия адсорбция воз растает вплоть до pH = 12, а затем остается постоянной или даже не сколько падает.

К таким же результатам привели опыты с другими электродами, опыт в серии растворов с pH $\approx$ const и переменной концентрацией катионов а также опыты в серии спирто-водных буферных растворов. Во всех слу чаях наблюдался рост адсорбции как за счет возрастания pH, так и за сче возрастания концентрации катионов. Обращает на себя внимание тот факт что в наших опытах адсорбция наблюдается уже в нейтральных растворах

Отдельные опыты показали, что десорбция адсорбированных катионо является медленным процессом.

Исследование адсорбции катионов на пла стинках из стекла Юза позволяет вычислять величины N так как в этом случае эффективность счета η легко определяется [6].

Результаты исследования адсорбции ионов натрия представлен в табл. 1. Растворы первой и второй серий готовились по Бриттону — Ро бинсону [8] нейтрализацией смеси кислот при помощи NaOH, после чег навесками NaCl концентрация натрия в растворах доводилась до 0,1 *г-экв/л*. Раствор с pH = 13,53 в первой серии состоял из NaOH

Таблица 1

Адсорбция ионов натрия на стекле Юза при 4100 *мл* промывной воды

Серия	pH	c_{Na^+}	Время погружения	I_0 $\frac{имп.}{мин.}$	cK'	$N=cK'I_0$, $\frac{атом}{см^2}$
Первая	6,45	0,382	15 м.	25	$2,30\cdot10^{13}$	$5,7\cdot10^{14}$
	7,02	0,382	15 »	98	$2,30\cdot10^{13}$	$2,25\cdot10^{15}$
	11,62	0,382	15 »	501	$2,30\cdot10^{13}$	$1,15\cdot10^{16}$
	12,75	0,382	15 »	912	$2,30\cdot10^{13}$	$2,10\cdot10^{16}$
	13,53	1,737	15 »	204	$1,11\cdot10^{14}$	$2,26\cdot10^{16}$
Вторая	8,39	0,327	1 ч. 53 м.	37	$1,185\cdot10^{14}$	$4,4\cdot10^{15}$
	8,39	0,327	8 ч. 26 м.	30	$1,185\cdot10^{14}$	$3,6\cdot10^{15}$
	8,39	0,327	12 ч. 12 м.	26	$1,185\cdot10^{14}$	$3,1\cdot10^{15}$
	9,83	0,327	1 ч. 38 м.	85	$1,185\cdot10^{14}$	$1,01\cdot10^{16}$
	9,83	0,327	8 ч. 03 м.	144	$1,185\cdot10^{14}$	$1,71\cdot10^{16}$
	9,83	0,327	11 ч. 53 м.	137	$1,185\cdot10^{14}$	$1,62\cdot10^{16}$
	10,41	0,327	1 ч. 33 м.	123	$1,185\cdot10^{14}$	$1,46\cdot10^{16}$
	12,58	0,327	1 ч. 23 м.	290	$1,185\cdot10^{14}$	$3,44\cdot10^{16}$
	12,58	0,327	7 ч. 44 м.	410	$1,185\cdot10^{14}$	$4,86\cdot10^{16}$
Третья	12,64	0,141	10 м.	236	$5,32\cdot10^{13}$	$1,26\cdot10^{16}$
	12,64	0,141	1 ч. 04 м.	661	$5,32\cdot10^{13}$	$3,52\cdot10^{16}$
	12,64	0,141	7 ч. 32 м.	1240	$5,32\cdot10^{13}$	$6,59\cdot10^{16}$
	12,64	0,141	11 ч. 26 м.	1445	$5,32\cdot10^{13}$	$7,69\cdot10^{16}$
	13,17	0,566	10 м.	288	$5,32\cdot10^{13}$	$1,52\cdot10^{16}$
	13,17	0,566	55 м.	813	$5,32\cdot10^{13}$	$4,32\cdot10^{16}$
	13,17	0,566	7 ч. 27 м.	1736	$5,32\cdot10^{13}$	$9,24\cdot10^{16}$
	13,17	0,566	11 ч. 32 м.	2037	$5,32\cdot10^{13}$	$1,08\cdot10^{17}$
	13,38	0,987	10 м.	375	$5,32\cdot10^{13}$	$1,99\cdot10^{16}$
	13,38	0,987	40 м.	889	$5,32\cdot10^{13}$	$4,73\cdot10^{16}$
	13,38	0,987	6 ч. 34 м.	1914	$5,32\cdot10^{13}$	$1,02\cdot10^{17}$
	13,38	0,987	10 ч. 55 м.	2330	$5,32\cdot10^{13}$	$1,24\cdot10^{17}$
	13,51	1,41	10 м.	286	$5,32\cdot10^{13}$	$1,52\cdot10^{16}$
	13,51	1,41	40 м.	630	$5,32\cdot10^{13}$	$3,36\cdot10^{16}$
	13,51	1,41	6 ч. 31 м.	1468	$5,32\cdot10^{13}$	$7,82\cdot10^{16}$
	13,51	1,41	10 ч. 05 м.	1825	$5,32\cdot10^{13}$	$9,71\cdot10^{16}$

и радиоактивного хлористого натрия. Во все растворы в пределах каждой серии добавлялись равные количества концентрированных радиоактивных растворов.

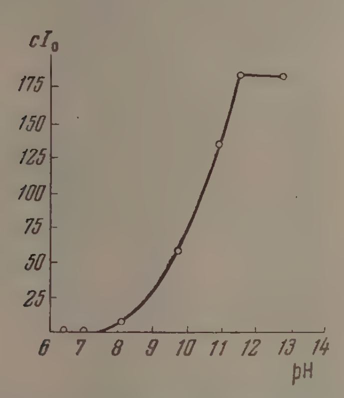


Рис. 2. Адсорбция ионов натрия на электроде из стекла Юза

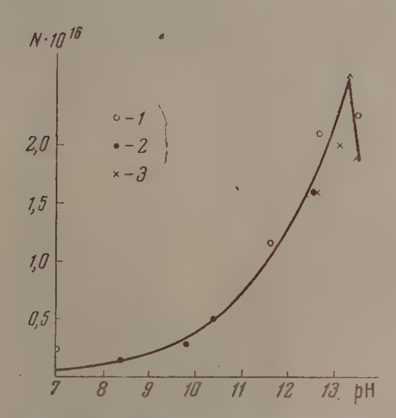


Рис. 3. Адсорбция ионов натрия при 15 мин. погружения: *1* — первая серия; *2* — вторая серия; *3* — третья серия

Раствор с pH = 13,51 в третьей серии готовился растворением радиоактивного хлористого натрия в NaOH. Остальные растворы третьей серии готовились путем разбавления водой исходного раствора.

Таблица 2

Адсорбция ионов калия на стекле Юза при 4100 *мл* промывной воды

Серия	pH	c_{K^+}	Время погружения	$I_0\ \frac{имп}{мин}$	$cK' \cdot 10^{13}$	$N = cK'I_0,\ \frac{атом}{см^2}$
Первая	8,25	0,698	1 ч. 36 м.	63	3,84	$2,42 \cdot 10^{15}$
	8,25	0,698	9 ч. 49 м.	168	3,84	$6,45 \cdot 10^{15}$
	8,25	0,698	15 ч. 50 м.	249	3,84	$9,56 \cdot 10^{15}$
	9,07	0,698	1 ч. 55 м.	99	3,84	$3,80 \cdot 10^{15}$
	9,07	0,698	9 ч. 50 м.	226	3,84	$8,68 \cdot 10^{15}$
	9,07	0,698	15 ч. 35 м.	330	3,84	$1,27 \cdot 10^{16}$
	9,68	0,698	1 ч. 59 м.	146	3,84	$5,61 \cdot 10^{15}$
	9,68	0,698	9 ч. 41 м.	331	3,84	$1,27 \cdot 10^{16}$
	9,68	0,698	15 ч. 14 м.	441	3,84	$1,69 \cdot 10^{16}$
Вторая	12,62	0,368	1 ч. 30 м.	469	3,66	$1,72 \cdot 10^{16}$
	12,62	0,368	5 ч. 30 м.	807	3,66	$2,95 \cdot 10^{16}$
	12,62	0,368	10 ч. 30 м.	1164	3,66	$4,26 \cdot 10^{16}$
	12,62	0,368	12 ч. 00 м.	1235	3,66	$4,52 \cdot 10^{16}$
	13,19	1,47	1 ч. 30 м.	745	3,66	$2,73 \cdot 10^{16}$
	13,19	1,47	5 ч. 30 м.	1226	3,66	$4,49 \cdot 10^{16}$
	13,19	1,47	10 ч. 30 м.	1532	3,66	$5,61 \cdot 10^{16}$
	13,19	1,47	12 ч. 00 м.	1574	3,66	$5,76 \cdot 10^{16}$
	13,50	2,57	1 ч. 30 м.	619	3,66	$2,27 \cdot 10^{16}$
	13,50	2,57	5 ч. 30 м.	1068	3,66	$3,91 \cdot 10^{16}$
	13,50	2,57	10 ч. 30 м.	1365	3,66	$5,00 \cdot 10^{16}$
	13,50	2,57	12 ч. 00 м.	1421	3,66	$5,20 \cdot 10^{16}$
	13,78	3,68	1 ч. 30 м.	452	3,66	$1,65 \cdot 10^{16}$
	13,78	3,68	5 ч. 30 м.	995	3,66	$3,64 \cdot 10^{16}$
	13,78	3,68	10 ч. 30 м.	1257	3,66	$4,60 \cdot 10^{16}$
	13,78	3,68	12 ч. 00 м.	1344	3,66	$4,92 \cdot 10^{16}$

В последнем столбце табл. 1 приведены значения величин N, рассчитанные по уравнению (2).

Ввиду очень короткой продолжительности жизни изотопа Na^{24} ($T = 15,1$ часа) десорбция после каждого погружения не исследовалась. Отдельные опыты показали, что десорбция адсорбированных на пластинках ионов натрия протекает весьма медленно.

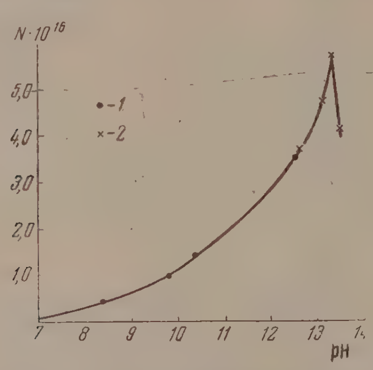


Рис. 4. Адсорбция ионов натрия при 90 мин. погружения; 1 — вторая серия, 2 — третья серия

Рис. 5. Адсорбция ионов калия при 90 мин. погружения

Рассмотрение представленных в табл. 1 данных показывает, что адсорбция ионов натрия возрастает во времени и стремится к некоторому пределу. Однако этот предел (адсорбционное насыщение) в щелочных растворах не удавалось наблюдать даже при 10—12 час. взаимодействия раствора со стеклом.

На рис. 3 представлена зависимость адсорбции от pH. Значения адсорбции отнесены к 15 мин. погружения. Значения N для второй и третьей серии получены графической интерполяцией. На рис. 4 представлена зависимость адсорбции от pH при 90 мин. погружения. Сравнение рис. 3 и 4 показывает одинаковый характер адсорбционных зависимостей при 15 и 90 мин. погружения.

Как и в опытах со стеклянными электродами, обращает на себя внимание тот факт, что поглощение стеклом ионов натрия наблюдается уже в нейтральных растворах. При переходе к щелочным растворам адсорбция возрастает.

К аналогичным результатам приводит исследование адсорбции ионо[в] калия, результаты которого приведены в табл. 2. На рис. 5 приведены значения адсорбции, отнесенные к 90 мин. погружения. Приготовлени[е] растворов и все операции осуществлялись так же, как и в опытах с натрием.

Адсорбция ионов цезия на стекле исследовалась особенно тщательно, так как период полураспада Cs^{134} (2,3 года) позволял проводить длитель[ные] эксперименты. Исследование проводилось в двух сериях растворов, которые готовились смешением радиоактивных растворов $Cs^{134}OH$ с смесью кислот [8]. Концентрация ионов цезия и удельная радиоакти[в]ность во всех растворах второй серии растворов постоянны.

Результаты исследования в первой серии приведены в табл. 3. Для первой серии $N = 1,43 \cdot 10^{12} I_0$ *атом/см²*. Стеклянные пластинки погружа[л]ись в растворы на 10 мин.; после каждого погружения исследовалас[ь] десорбция ионов цезия при промывке проточной водой, вытекающе[й] с постоянной скоростью.

На рис. 6 представлена зависимость адсорбции ионов цезия от р[H] при 2000 *мл* промывной воды. Из рис. 6 следует, что адсорбция ионов цези[я]

Таблица 3

дсорбция ионов цезия на стеклянных пластинках из стекла Юза в буферных растворах цезия за 10 мин. Первая серия

pH	c_{Cs^+}	I_0 при промывке в миллилитрах:							
		200	400	600	800	1000	1600	1800	2000
5,12	0,060	40	—	—	—	19	—	20	20
6,93	0,089	144	—	43	—	—	—	—	21
0,34	0,100	292	—	—	126	—	—	97	95
0,75	0,111	—	310	—	—	178	—	—	147
1,03	0,115	—	350	—	—	198	—	—	162
1,19	0,120	593	—	—	—	290	—	—	200
1,72	0,125	931	—	522	—	—	—	311	302
2,12	0,089	943	551	—	—	396	—	—	322
2,68	0,200	793	517	—	383	—	302	—	296

кже возрастает с ростом pH. Так как во второй серии, в отличие от перой, опыты проведены при одинаковой концентрации ионов цезия, результаты опытов показывают влияние на адсорбцию лишь одного фактора — Н раствора. Эти результаты представлены в табл. 4. Во второй серии

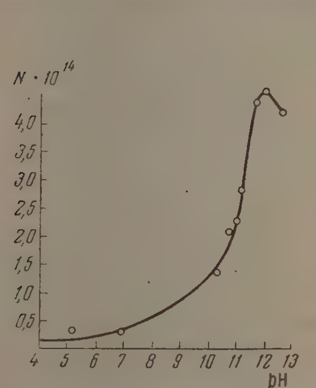


Рис. 6. Адсорбция ионов цезия при 10 мин. погружения

Рис. 7. Адсорбция ионов цезия при 90 мин. погружения

роводилось весьма подробное исследование десорбции катионов при проывке. Промывка производилась последовательно — 2, 3 и 5 *мл* из бюетки, затем проточной водой, вытекающей со скоростью 820 *мл/мин*.

Данные табл. 4 показывают, что число адсорбированных в каждом астворе катионов зависит от времени погружения и времени промывки. оэтому при сравнении между собой зависимостей $N = f(\mathrm{pH})$ для различых изотопов необходимо относить соответствующие данные к определеному значению времени погружения и к идентичным условиям промывки. а рис. 7 представлены данные для 90 мин. погружения и 4100 *мл* промывой воды. Для второй серии $N = 4{,}47 \cdot 10^{12} I_0$ *атом/см*^{2}.

На основании ионообменной теории стеклянного электрода можно было жидать адсорбционного насыщения на кривых $N = f(\mathrm{pH})$ в сильнощеочной области. Приведенные данные показывают, что в действительности аблюдается не только насыщение, но даже падение адсорбции в сильно елочных растворах. Этот эффект следует, по всей вероятности, отнести

Таблица 4

Адсорбция ионов цезия на стеклянных пластинках из стекла Юза в буферных растворах цезия. Вторая серия

Время погр.	10 мин.						30 мин.						1 ч. 30 м.						5 час.					
pH \ V мл	2	5	10	830	4110	8210	2	5	10	830	4110	8210	2	5	10	830	4110	8210	2	5	10	830	4110	8210
0,10	5	2	1	4	0	—	10	7	2	1	0	—	21	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,06	4	0	1	0	—	—	9	5	0	—	—	—	1	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,71	203	90	8	10	1	0	41	14	4	0	—	—	29	10	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,45	41	19	12	0	—	—	111	68	17	9	9	8	44	27	22	15	16	11	—	—	—	—	—	—
6,62	71	11	4	0	—	—	85	40	28	19	16	15	117	80	42	35	23	18	—	—	—	—	—	—
10,74	353	176	105	65	50	47	586	402	219	152	138	123	697	465	375	314	267	241	867	608	460	379	360	333
11,90	457	278	163	89	91	72	853	573	359	249	206	180	906	766	670	569	466	432	1454	1125	894	792	754	717
12,89	629	295	197	113	93	86	1135	758	527	398	267	237	988	791	604	537	389	376	1421	1081	858	786	682	631

за счет повышенной растворимост поверхностной пленки стекла сильнощелочных растворах.

При опытах с Ca^{45} из исходного радис активного препарата — $Ca^{45}CO_3$ готови лась соль $Ca^{45}Cl_2$ и насыщенный раство $Ca^{45}(OH)_2$. Кислый 0,2N раствор ионо кальция готовился растворением $Ca^{45}CO$ в азотной кислоте, остальные растворы готовились из $Ca^{45}Cl_2$ и $Ca^{45}(OH)_2$ таки образом, что концентрация ионов кальци в них составляла 0,2 *г-экв/л*. В раствора исследовалась зависимость адсорбции pH, времени погружения и времени про мывки. Десорбция ионов кальция протека ла так же медленно, как и десорбция дру гих катионов.

В табл. 5 приведены значения ад сорбции при 4100 *мл* промывной воды Для растворов ионов кальция $N =$ $=8{,}5\cdot10^{13}I_0$ *атом/см²*. Как следует и табл. 5, характер зависимости ад сорбции ионов кальция от времени такой же, как и для других катионов В отличие от натрия, калия и цези адсорбция ионов кальция не наблюда лась в кислых и слабощелочных рас творах. Заметная адсорбция наблю далась лишь при pH$>$10.

Ионообменная теория стеклянно го электрода Б. П. Никольского [9,10] основана на том предположе нии, что анионы в щелочных раство рах со стеклом не взаимодействуют С целью проверки этого предположе ния нами исследовалась адсорбция ионов брома в широком интервале значений pH (табл. 6). Как следует из табл. 6, адсорбция ионов брома в ще лочных растворах, в отличие от кис лых растворов, практически не на блюдается. (Значение $N=6{,}5\cdot10^{14}I_0$ *атом/см²* следует отнести, повидимо му, за счет случайных причин. Во всяком случае даже это значение не превышает 1% от адсорбции ионов натрия в аналогичных условиях.)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим прежде всего, что наблю даемая на стекле радиоактивность не может быть отнесена за счет реакций изотопного обмена натрия между стеклом и раствором, так как стекло предварительно длительное время вымачивалось в кислоте, в результа те чего все способные к обмену ионы натрия из поверхностного слоя стек ла замещались ионами водорода.

Таблица 5

ависимость адсорбции ионов кальция от pH и времени погружения (при 4100 мл промывной воды)

pH	Время погружения	I_0 имп./мин.	$N=8,5\cdot10^{13}I_0$ атом/см²	pH	Время погружения	I_0 имп./мин.	$N=8,5\cdot10^{13}I_0$ атом/см²
—0,5	1 сек.	0	0	11,0	2 ч. 00 м.	44	$3,7\cdot10^{15}$
—0,5	1 ч. 40 м.	0	0	12,3	∼1 сек.	0	0
6,5	15 м	0	0	12,3	10 м.	5	$4,2\cdot10^{14}$
6,5	1 ч. 30 м.	0	0	12,3	20 м.	13	$1,1\cdot10^{15}$
10,3	10 м.	0	0	12,3	40 м.	20	$1,7\cdot10^{15}$
10,3	40 м.	1	$8,5\cdot10^{13}$	12,3	1 ч. 00 м.	34	$2,9\cdot10^{15}$
10,3	2 ч. 00 м.	2	$1,7\cdot10^{14}$	12,3	1 ч. 30 м.	47	$4,0\cdot10^{15}$
11,0	10 м.	0	0	12,3	3 ч. 00 м.	73	$6,2\cdot10^{15}$
11,0	40 м.	16	$1,4\cdot10^{15}$				

Таблица 6

Зависимость адсорбции ионов брома от pH (при 4100 мл промывной воды)

pH	c_{Br^-}	Время погружения	I_0 имп./мин.	cK'	$N=cK'I_0$ атом/см²
—0,37	3,0	1 ч. 30 м.	24	$6,9\cdot10^{14}$	$1,6\cdot10^{16}$
—0,37	3,0	7 ч. 15 м.	48	$6,9\cdot10^{14}$	$3,3\cdot10^{16}$
—0,37	3,0	13 ч. 18 м.	58	$6,9\cdot10^{14}$	$4,0\cdot10^{16}$
7	0,12	1 ч. 30 м.	0	$1,0\cdot10^{13}$	0
7	0,12	8 ч. 10 м.	0	$1,0\cdot10^{13}$	0
12,5	0,003	7 ч. 05 м.	0	$3,3\cdot10^{12}$	0
13,1	0,013	7 ч. 05 м.	0	$3,3\cdot10^{12}$	0
13,4	0,038	5 ч. 44 м.	0	$3,3\cdot10^{12}$	0
13,7	0,067	5 ч. 44 м.	0	$3,3\cdot10^{12}$	0
14,0	0,134	5 ч. 44 м.	196	$3,3\cdot10^{12}$	$6,5\cdot10^{14}$

онстанта ионного обмена составляет величину порядка 10^{-12}). Кроме го, такой изотопный обмен приводил бы к наличию радиоактив- сти после погружения в кислые растворы, чего в действительности не блюдалось.

Целесообразно отдельно рассмотреть наблюдавшиеся в работе зависи- сти адсорбции от pH и концентрации соответствующих катио- в, от природы катионов, времени погружения в растворы и времени омывки.

Рассмотрим, какие выводы в отношении зависимости адсорбции катио- в на стекле от pH и концентрации катионов можно сделать на основании ектрохимических данных о поведении стеклянного электрода в раство- х. Согласно теории Б. П. Никольского [9], равновесие между ионами дорода и катионами в стекле и растворе характеризуется константой нного обмена K, равной

$$K = \frac{N_{K^+} + a_{H^+}}{N_{H^+}\, a_{K^+}}, \qquad (3)$$

е N_{K^+} и N_{H^+} — концентрации катионов и ионов водорода в поверхност- м слое стеклянного электрода, a_{K^+} и a_{H^+} — активности ионов в створе.

Теория Б. П. Никольского предполагает постоянство «суммы мест» катионов и ионов водорода в стекле

$$N_{K^+} + N_{H^+} = \text{const} = N_0. \qquad (4)$$

Решая совместно (3) и (4), находим

$$\frac{N_{K^+}}{N_0} = \frac{1}{1 + (a_{H^+} / Ka_{K^+})}\,. \quad (5)$$

Величина N/N_0 представляет собой степень заполнения поверхности ионами натрия или другими катионами. Уравнение (5) показывает, как должно происходить заполнение поверхности стеклянного электрода катионами при изменении pH раствора и концентрации катионов.

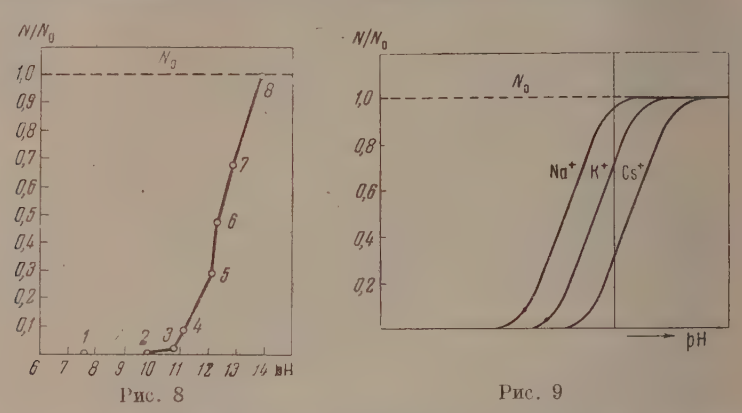


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Рассчитанные значения адсорбции ионов натрия на стеклянных электродах

Рис. 9. Теоретический характер зависимости адсорбции от pH

Величина K, определяемая по максимуму калибровочных кривых [11], в нашем случае для электрода из стекла Мак-Иннеса и Дола составляет $2{,}0 \cdot 10^{-12}$.

На рис. 8* приведены результаты расчета величин N/N_0 для одного из двух электродов, на которых исследовалась адсорбция (рис. 1). Сравнение рис. 1 и 8 показывает, что экспериментальные адсорбционные кривые не подчиняются уравнению (5). К такому же выводу приводит сравнение экспериментальных и теоретических кривых во всех других случаях: экспериментальные кривые сильно смещены в кислую область по сравнению с теоретическими.

Наблюдаемое несоответствие указывает на непостоянство «константы» ионного обмена на стекле. Наблюдаемые экспериментальные зависимости указывают на возрастание величин K при переходе к кислым растворам. Возможные причины непостоянства «констант» подробно обсуждались в нашей работе [12].

Поведение стеклянных электродов в растворах, содержащих ионы натрия, калия и цезия, подробно исследовались С. И. Соколовым и А. Г. Пасынским [13]. В их работе установлено, что для данного стекла, например натриевого, ошибки в растворах NaOH наступают раньше, чем в растворах KOH, а в растворах KOH раньше, чем в CsOH. При постоянном значении pH щелочного раствора справедливо неравенство:

$$\Delta E_{Na^+} > \Delta E_{K^+} > \Delta E_{Cs^+}. \quad (6)$$

В таком же ряду располагаются значения констант ионного обмена. На основании уравнения (5) можно ожидать, что адсорбционные кривые будут

* Номера точек на рис. 8 соответствуют номерам точек рис. 1.

меть вид, схематически показанный на рис. 9, где вертикальная черта граничивает исследованную нами область pH.

Из рис. 9 следует, что при равенстве всех остальных условий по адсорбционной способности исследованные одновалентные катионы должны располагаться в ряд:

$$N_{Na^+} > N_{K^+} > N_{Cs^+}. \quad (7)$$

олученные нами данные находятся в соответствии с неравенством (7). ак, например, максимальное значение адсорбции при 1 ч. 30 м. погружения и 4100 *мл* промывной воды, наблюдавшееся при pH ~ 13, составляло ,7·10¹⁶ для натрия, 2,7·10¹⁶ для калия и 0,17·10¹⁶ для цезия.

Несомненно, что порядок расположения катионов по их адсорбционой способности находится в прямой зависимости от их ионных радиусов, оторые увеличиваются при переходе от натрия к цезию (по Гольдшмидту $r_{Na^+} = 0{,}98$ Å; $r_{K^+} = 1{,}33$ Å; $r_{Cs^+} = 1{,}65$ Å).

Как видно из приведенных данных, в ряду (7) кальций занимает есто между калием и цезием. Поведение стеклянного электрода в растворах $Ca(OH)_2$ мало изучено.

Данные по исследованию адсорбции на электродах (рис. 1 и 2) аглядно показывают, что в соответствии с теорией при данном значеии pH адсорбция пропорциональна концентрации ионов щелочных еталлов.

Тот факт, что адсорбция анионов в щелочных растворах не наблюдается, акже находится в соответствии с основной теоретической предпосылкой онообменной теории.

Исследование адсорбции катионов показало, что в щелочных растворах исло адсорбированных ионов щелочного металла продолжает возрастать течение многих часов, стремясь при этом к некоторому пределу. Так, апример, за 10 час. погружения в раствор NaOH с pH = 13,38 число онов, адсорбированных на 1 *см*² видимой поверхности, достигало 9,7·10¹⁶. Для того чтобы оценить, хотя бы и весьма приближенно, глубину проикновения ионов в стекло, примем, как это делают Б. П. Никольский Е. А. Матерова [2], величину 5—10 Å в качестве среднего расстояния между ионами натрия в стекле. Тогда значение $N = 9{,}7 \cdot 10^{16}$ *атом/см*² удет соответствовать глубине проникания в 1200—9700 Å. глубина собого поверхностного слоя больше, так как за 10 час. погружения процесс проникания ионов в стекло еще не заканчивался.

По данным [2] при адсорбции ионов лития на стеклянных порошках з стекла Мак-Иннеса и Дола за 5 суток взаимодействия глубина проникания составляет 250—500 Å. По данным И. В. Гребенщикова с сотрудиками [14] глубина особого поверхностного слоя у вымоченных в кислоах оптических стекол составляет 500—1000 Å. Очевидно, глубина особого оверхностного слоя зависит от способа обработки и от сорта стекла и моет колебаться в известных пределах.

Со значительной глубиной особого поверхностного слоя (H — катиоит) непосредственно связана медленность процесса десорбции катионов: корость десорбции, так же как и скорость адсорбции, определяется медленным процессом диффузии ионов в стеклянной фазе.

Интересно сопоставить кинетику адсорбции — десорбции в щелочных растворах с кинетикой установления потенциала стеклянного электрода таких же растворах.

Многие исследователи наблюдали гистерезис потенциала стеклянного электрода: в щелочных растворах значения потенциала стеклянного лектрода претерпевают непрерывный сдвиг в сторону увеличения, а при обратном перемещении в нейтральные или слабокислые растворы потенциал очень медленно восстанавливает свое первоначальное значение. Однако при этом, как отмечает М. М. Шульц [15], в процессе быстрой ка-

либровки стеклянного электрода, выдержанного в щелочи, получается новая калибровочная кривая, параллельная первоначальной*.

Скорость изменения потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах, повидимому, сильно зависит от сорта стекла. М. М. Шульц [15] для стекла специального состава отмечал изменение потенциала в щелочных растворах до 6 mV в сутки. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский [13] для стеклянного электрода из стекла Мак-Иннеса и Дола в растворе с pH = 11,4 отмечали значительно большие изменения. На рис. 10 представлены кривые, построенные нами по данным С. И. Соколова и

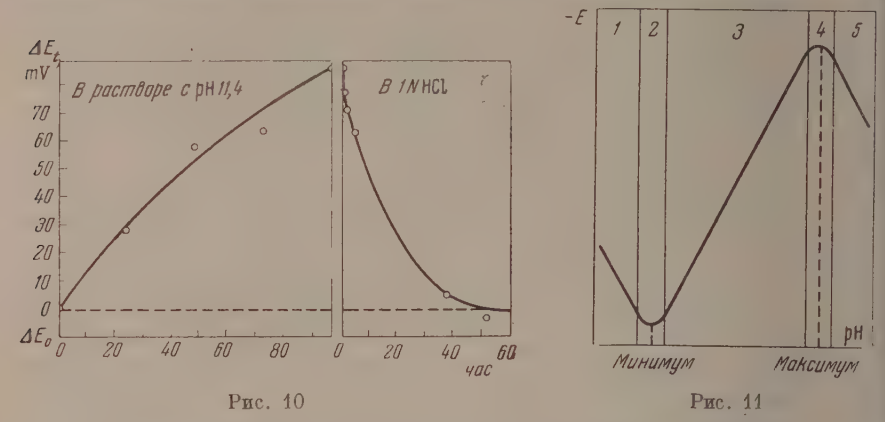


Рис. 10 Рис. 11

Рис. 10. Щелочной гистерезис потенциала стеклянного электрода

Рис. 11. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH. *1* — область анионной функции стеклянного электрода; *2* — переходная область от функции анионного электрода к функции водородного электрода; *3* — область водородной функции; *4* — переходная область от функции водородного к функции металлического электрода и *5* — область металлической функции.

А. Г. Пасынского. Рис. 10 наглядно иллюстрирует явление щелочного гистерезиса потенциала стеклянного электрода. Сопоставление электрохимических и адсорбционных данных показывает подобие кривых ΔE — время и N — время как при адсорбции, так и при промывке. Такое подобие указывает, повидимому, на то, что к скачку потенциала на границе раздела поверхность стеклянного электрода — раствор добавляется скачок потенциала на границе особый поверхностный слой — стекло. Первый скачок потенциала определяется степенью заполнения катионами поверхности раздела стекло — раствор. Он не зависит от глубины проникания ионов щелочных металлов в поверхностную пленку стекла и, следовательно, от времени. Второй скачок потенциала играет роль дополнительного потенциала асимметрии, обусловленного различным состоянием внутреннего и наружного особого поверхностного слоя стеклянного электрода. Этот скачок изменяется в процессе проникания катионов из раствора во внутренние слои поверхностной пленки или при обратном процессе. Медленность процессов диффузии катионов в стеклянной фазе определяет медленность изменения второго скачка потенциала во времени. Он должен учитываться при точных работах со стеклянным электродом в щелочных растворах.

З а в и с и м о с т ь п о т е н ц и а л а с т е к л я н н о г о э л е к т р о д а о т pH в широком интервале значений pH может быть схематически представлена кривой, приведенной на рис. 11.

* Совершенно аналогичное явление наблюдалось нами [6] со стороны кислых растворов.

Из приведенных в предыдущей статье [6] и в настоящей работе данных дует, что ошибки стеклянного электрода в кислотах вызываются проканием анионов из раствора в поверхностный слой стекла, а ошибки щелочных растворах вызываются прониканием в поверхность стекнного электрода катионов. Начало поглощения анионов совпадает с наком отступления стеклянного электрода от водородной функции в кисх растворах, а в переходной области *2* наблюдается наиболее интенсивй рост адсорбции анионов.

Хотя адсорбция катионов наблюдается уже в области *3*, она не оказыт существенного влияния на потенциал стеклянного электрода, и он актически функционирует в качестве водородного электрода. В переной области *4* адсорбция катионов сильно возрастает.

Симметричный вид калибровочной кривой (рис. 11) и однотипность оцессов, вызывающих ошибки в кислотах и щелочах, указывают, поцимому, на общность механизма возникновения этих ошибок. Предполоние о том, что ошибки стеклянного электрода в щелочных растворах зываются реакциями ионного обмена водорода из стекла на ионы щелочх металлов из раствора позволило Б. П. Никольскому [9] вывести уравние

$$E = E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{K^+}) \quad (8)$$

е K — константа катионного обмена), правильно описывающее поведение клянного электрода в областях *3*, *4* и *5*.

Предположение о том, что вследствие амфотерности соединений кремя в поверхности стеклянного электрода в сильно кислых растворах мо протекать реакции обмена ионов OH^- из стекла на анионы из раствора зволило нам [16] вывести аналогичное уравнение для кислой области:

$$E = E_0^* - \vartheta \lg (a_{OH^-} + K_A a_{a^-}) \quad (9)$$

е K_A — константа анионного обмена), правильно описывающее поведение клянного электрода в области *1*, *2* и *3*.

Введение специальных коэффициентов позволяет объединить уравнея (8) и (9) в единое уравнение [16]:

$$E = \frac{10^{-pH_{из}}}{a_{H^+} + 10^{-pH_{из}}} [E_0 + \vartheta \lg (a_{H^+} + K a_{K^+})] +$$

$$+ \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + 10^{-pH_{из}}} [E_0^* - \vartheta \lg (a_{OH^-} + K_A a_{a^-})], \quad (10)$$

е $pH_{из}$ — изоэлектрическая точка стеклянного электрода, определяемая формуле [17]:

$$pH_{из} = -\lg \sqrt{K_w \frac{K}{K_A}}, \quad (11)$$

е K_w — ионное произведение воды (11). Уравнение (10) характеризует висимость потенциала стеклянного электрода от pH для любого его ачения.

ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов исследована адсорбция ионв Na^+, K^+, Cs, Ca^{++} и Br^- на стеклянных электродах и пластинках из ектродного стекла в щелочной области.

2. Установлено, что в нейтральных и щелочных растворах наблюдается сорбция катионов, возрастающая с увеличением pH раствора и концентции соответствующих катионов. Характер зависимости адсорбции от

pH указывает на непостоянство значений «константы» ионного обмена на стекле. Величина «константы» возрастает при переходе из щелочной области в кислую.

3. Адсорбция ионов Br в нейтральных и щелочных растворах практически не наблюдалась, что доказывает ионообменный механизм адсорбции.

4. Установлено, что адсорбционная способность одновалентных катионов может быть представлена рядом:

$$N_{Na^+} > N_{K^+} > N_{Cs^+},$$

в котором катионы располагаются в порядке увеличения ионных радиусов.

5. Число адсорбированных стеклом ионов возрастает во времени и очень медленно приближается к адсорбционному насыщению. Расчеты показывают, что глубина особого поверхностного слоя стекла, принимавшего участие в реакциях ионного обмена, в нашем случае составляла величину порядка тысяч ангстрем.

6. Десорбция катионов, проникших в глубинные слои поверхностной пленки стекла, является весьма медленным процессом.

7. Проведено сопоставление адсорбции катионов в определенных условиях со значениями потенциала стеклянного электрода при этих же условиях. Такое сопоставление показало, что ошибки стеклянного электрода в щелочных растворах пропорциональны степени заполнения поверхности стеклянного электрода катионами. Проникновение катионов во внутренние слои стеклянного электрода обусловливает неустойчивость потенциала стеклянного электрода в щелочных растворах и щелочной гистерезис потенциала стеклянного электрода.

8. Дано уравнение, характеризующее зависимость потенциала стеклянного электрода от pH для любого его значения.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
1. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Haugaard, Journ. Phys., Chem., 45, 148, 1941.
2. Б. П. Никольский и Е. А. Матерова, Журн. физ. химии, 25, 13[...], 1951.
3. J. W. Hensley, A. A. Long a. J. E. Willard, Journ. Amer. Che[m.] Soc., 70, 3146, 1948.
4. J. W. Hensley, A. A. Long a. J. E. Willard, Ind. Eng. Chem., 41, 14[...], 1949.
5. A. A. Long a. J. E. Willard, Ind. Eng. Chem., 44, 916, 1952.
6. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 1867, 19[...]
7. Н. А. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов, ОН[ТИ], М., 1932.
8. Х. Т. С. Бриттон, Водородные ионы, Л., ОНТИ, 1936.
9. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
10. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
11. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, [...], 1937.
12. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 2145, 19[...]
13. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 3, 131, 193[...]
14. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов и Б. С. Непорент, Просветле[ние] оптики, Гостехиздат, М.—Л., 1946.
15. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, № 169, сер. хим. наук, вып. 13, 80, 1953.
16. Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, ДАН, 95, 579, 1954.
17. Н. П. Песков и Е. М. Александрова-Прейс, Курс коллоид[ной] химии, Госхимиздат, М.—Л., 1948.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ

. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Т. М. Гриценко и С. С. Медведев

В качестве инициаторов процессов полимеризации за последние годы аряду с перекисными соединениями получили широкое распространение кислительно-восстановительные системы. Благодаря тому что окислиельно-восстановительные реакции во многих случаях дают возможность равнительно легко получить в реакционной среде значительные концентрации свободных радикалов—возбудителей процесса полимеризации,— пользование окислительно-восстановительных систем приводит к зна-тельному увеличению скорости процесса за счет увеличения скорости ициирования.

Особенно эффективным оказалось применение окислительно-восставительных систем в процессах эмульсионной полимеризации, протеющей, как известно, при наличии водной фазы, которая оказывает ряд щественных, специфических, но пока еще мало исследованных влияний процесс.

Настоящая работа была поставлена в направлении изучения влияния кой среды, как вода, на процессы окислительно-восстановительного ициирования полимеризации в истинных водных растворах, где ключается специфика эмульсионной полимеризации, связанная с ее крогетерогенностью.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Мономеры, гидроперекись кумола и растворители готовились таким образом, как и в первой части работы [1].

Была принята методика [1], в которую были внесены изменения, связанные с бходимостью введения в реакционную среду восстановителя. Так, например, в случае акриловой кислоты навеска восстановителя помещалась в реакционный сосуд перед шаиванием его к капилляру; в случае же нитрила акриловой кислоты раствор восновителя, приготовленный в атмосфере азота, вводился в реакционный сосуд через илляр при помощи пипетки с длинным тонко оттянутым кончиком (опыт показал, такой способ введения вещества обеспечивает получение воспроизводимых резульов).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В части, касающейся полимеризации метакриловой кислоты, гидроекись кумола использовалась в комбинации с рядом восстановителей: льфатом двувалентного железа и его комплексными солями (ферроциа калия, пирофосфатный и фенантролиновый комплексы), сульфитом бисульфитом натрия, глюкозой, диоксиацетоном и гидрохиноном. оме того, в качестве добавки было применено и азотнокислое серебро.

Железо-пирофосфатный и фенантролиновый комплексы готовились створением сульфата двувалентного железа в воде в токе азота и добавнием к нему эквимолекулярного количества пирофосфата натрия или,

соответственно, стехиометрического количества фенантролина (на 1 *г-ион* Fe^{++} 3 *г-моля* $C_{12}H_8N_2$).

Опыты производились при температурах 40 и 20° С, концентрации моно-мера 0,63 *моль/л* и концентрации гидроперекиси 0,02 *моль/л*. Соотношени концентраций гидроперекиси кумола и восстановителя было близким к эквимолекулярному.

Что касается нитрила акриловой кислоты, то полимеризация этого мо номера проводилась в присутствии лишь одной окислительно-восстано вительной системы гидроперекись кумола — гидрохинон. Здесь изучалось влияние на скорость полимери зации таких факторов, как тем пература, pH среды, соотноше ние компонентов окислительно восстановительной системы концентрация мономера, приро да растворителя.

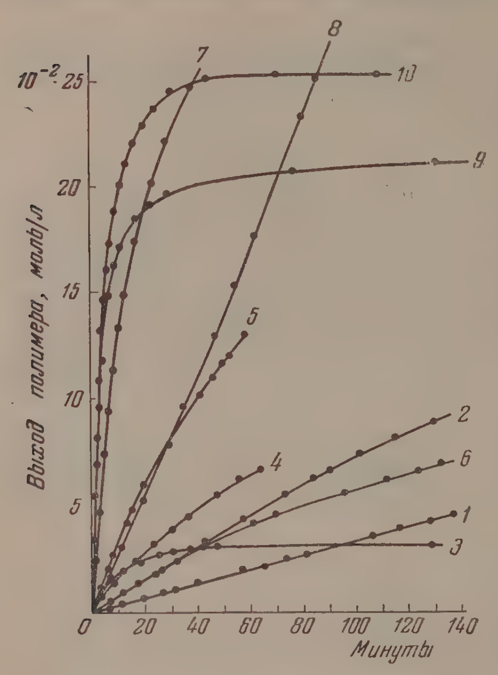


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации метакриловой кислоты в присутствии гидроперекиси кумола и некоторых восстановителей при эквимолекулярном соотношении между ними: *1* — без восстановителя; *2* — глюкоза; *3* — ферроцианид калия; *4* — сульфит натрия; *5* — бисульфит натрия; *6*—азотнокислое серебро; *7* —гидрохинон; *8* — диоксиацетон; *9*—железо-пирофосфатный комплекс; *10* — железо-фенантролиновый комплекс

На рис. 1 приведены кине тические кривые полимеризаци метакриловой кислоты в при сутствии ряда окислительно восстановительных систем пр 40° С. Во всех случаях примене ния восстановителей наблюда ются значительно большие ско рости полимеризации, чем присутствии одной лишь гидро перекиси кумола. При примене нии сульфата железа реакци протекает настолько быстро что вести наблюдение за ее ско ростью становится невозмож ным. После вскрытия реакцион ного сосуда анализом был установлено, что заполимеризо валось около 22% исходного ко личества метакриловой кислоты Прямые определения выход полимера показывают, что в слу чае применения железо-пиро фосфатного комплекса реакци останавливается при практич ски полном исчерпывании мон мера, а в присутствии ферроц анида калия остановка соотве ствует глубине полимеризац около 45%. В случае применения окислительно-восстановительн систем глубина полимеризации по экспериментально полученным кин тическим кривым определяется не полностью, так как, в зависимости условий, большее или меньшее количество мономера успевает заполимер зоваться до установления температуры в реакционном сосуде после поме ния его в термостат.

Было также найдено, что в опытах с применением железо-пирофосфа ного комплекса, часть которого находилась в осадке, перемешивание р акционной смеси ведет к ускорению процесса полимеризации и бол быстрому его завершению с полным исчерпыванием мономера.

Полимеризация с участием железо-фенантролинового комплекса пр вела к гелеобразованию в самом начале процесса, что исключило возмо ность перемешивания реакционной смеси.

З случаях применения гидрохинона, комплексных солей железа, суль-а и бисульфита натрия были проведены также опыты по полимериза-метакриловой кислоты и при 20°С. По полученным температурным ффициентам была произведена оценка суммарной энергии активации по-ернзации. Эта величина оказалась весьма малой. Таким образом до-ки восстановителей способствуют значительному снижению суммарной огии активации процесса (табл. 1).

Таблица 1

Результаты опытов по изучению влияния температуры на скорость полимеризации метакриловой кислоты в присутствии некоторых окислительно-восстановительных систем: Концентрация мономера—0,63 *моль/л*, гидроперекиси—0,02 *моль/л*, отношение молярных концентраций гидроперекиси и восстановителя ~1

Восстановитель	$\frac{w_{40°}}{w_{20°}}$	$E_{сумм}$, *ккал/моль*
Нет	7—8 раз*	19,6
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	1,35 »	2,7**
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	1,45 »	3,4**
$NaHSO_3$	2,01 »	6,4
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	2,04 »	6,5
Гидрохинон	2,22 »	7,2

* Отношение скоростей взято для 50 и 30°С.

** Величины занижены из-за невозможности точного определения отношения скоростей в начальный момент реакции.

Опыты по полимеризации нитрила акриловой кислоты в присутствии іслительно-восстановительной системы гидроперекись кумола — гидро-он, проведенные в нейтральной среде, показали, что при всех исследо-ных соотношениях между концентрациями компонентов окислительно-становительной системы не было повышения скорости полимеризации сравнению со скоростью, полученной без восстановителя. Помимо го, опыты отличались плохой воспроизводимостью.

Таблица 2

Результаты опытов по полимеризации нитрила акриловой кислоты

нцентрация дроперекиси ола, *моль/л*	Концентрация мономера, *моль/л*	Отношение числа молей гидрохинона к числу молей гидроперекиси	pH	Температура, °C	Начальная скорость полимеризации *моль/л мин*·10⁴
0,0098	0,800	0,50	2,28	60	23,9
0,0092	0,744	2,13	2,30	60	39,2
0,0094	0,783	1,04	2,31	60	34,0
0,0093	0,785	1,05	3,00	60	30,8
0,0096	0,796	1,03	3,54	60	26,0
0,0096	0,796	1,03	1,70	60	23,4
0,0100	0,772	1,03	5,76	60	8,1
0,0096	0,799	1,03	2,32	60	34,0
0,0093	0,790	1,03	2,28	40	17,7
0,0095	0,795	1,03	2,30	50	23,4
0,0096	0,784	1,03	2,28	75	48,6
0,0094	0,206	1,03	2,26	60	6,3
0,0097	0,402	1,03	2,28	60	9,95
0,0096	1,019	1,03	2,30	60	47,0

В дальнейших опытах pH среды был снижен до значений, близких к те[...] которые существовали при полимеризации метакриловой кислоты, пр[...] помощи уксусной кислоты. В этих условиях были получены заметные к[...]нетические эффекты, оказавшиеся, однако, меньшими, чем при полимер[...]зации метакриловой кислоты. Этого и следовало ожидать, принимая [...] внимание величины суммарной энергии активации при полимеризац[...] этих двух мономеров с одной только гидроперекисью кумола.

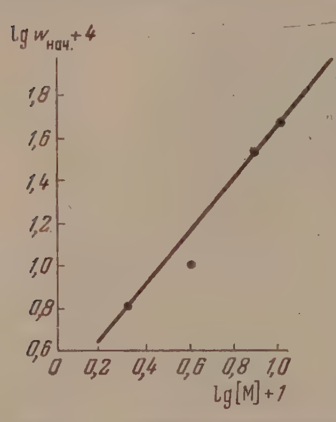


Рис. 2. Порядок реакции по мономеру при полимеризации нитрила акриловой кислоты в присутствии гидроперекиси кумола и гидрохинона

Результаты опытов по полимеризац[...] нитрила акриловой кислоты представлен[...] в табл. 2. Представляется интересным т[...] факт, что увеличение отношения колич[...]ства молей гидрохинона к количест[...] молей гидроперекиси от 0,5 до 1 дает зн[...]чительный кинетический эффект, в то вр[...]мя как дальнейшее увеличение этого отн[...]шения мало влияет на скорость полим[...]ризации. Было отмечено также некотор[...] снижение порядка реакции по мономе[...] по сравнению с полимеризацией без гидр[...]хинона (рис. 2). Наиболее интерес[...] результаты, полученные при изучен[...] влияния на скорость полимеризации [...] среды и температуры. Кинетические кр[...]вые для случаев различных pH приведе[...] на рис. 3, а зависимость начальной с[...]рости полимеризации от pH — на рис.[...] Оказалось, что уменьшение pH среды [...] 5,8 (полное отсутствие уксусной кисл[...] в системе) до 2,3 способствует увеличен[...] скорости, однако при дальнейш[...] уменьшении pH скорость полимеризации уменьшается. Величина с[...]марной энергии активации процесса, рассчитанная по уравнению Ар[...]ниуса, оказалась равной 6,9 *ккал/моль*. Эта величина лишь немно[...]

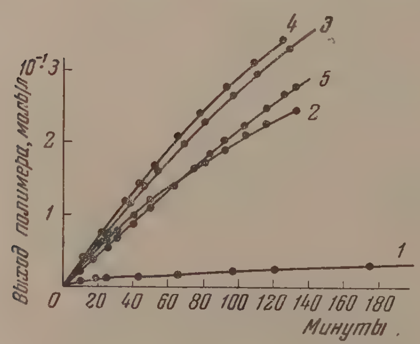


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации нитрила акриловой кислоты в присутствии гидроперекиси кумола и гидрохинона при различных pH: *1*—5,76; *2*—3,54; *3* —3,00; *4* — 2,31; *5* — 1,70

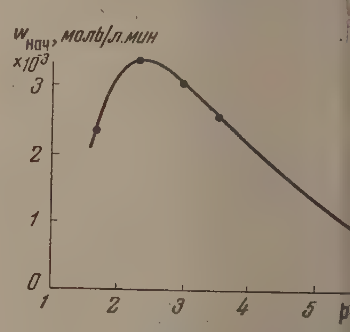


Рис. 4. Зависимость начальной [...]рости полимеризации нитрила а[...]ловой кислоты от pH среды в [...]сутствии окислительно-восстан[...]тельной системы гидроперекись [...]мола — гидрохинон

отличается от той, которая была получена при оценке температурных ко[...]фициентов в опытах по полимеризации метакриловой кислоты в присут[...]вии той же самой окислительно-восстановительной сист[...] (72 *ккал/моль*), что позволяет сделать вывод об одинаковом механи[...] инициирования полимеризации этих двух мономеров в случае примене[...] одинаковых окислительно-восстановительных систем.

Нами были предприняты попытки провести полимеризацию нитрила ;риловой кислоты с системой гидроперекись кумола — гидрохинон органических растворителях — бензоле, ацетоне и диметилформамиде. этих случаях реакцию кинетически наблюдать не удалось. Лишь сла- опалесценция реакционного раствора свидетельствовала о том, что значительные количества полимера все же образуются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимеризация в присутствии окислительно-восстановительных си- ем отличается от полимеризации, инициированной перекисными соеди- ниями, лишь природой первичного акта образования в системе сво- дных радикалов, дающих начало полимеризационным цепям. Соответст- нно этому здесь можно представить следующий ряд реакций:

1. $O + B \xrightarrow{k_{о.в}} R^{\uparrow} +$ другие продукты реакции — окислительно-восстановительная реакция — источник бирадикалов.
2. $\dot{R}^{\uparrow} + M \xrightarrow{k_и} \dot{M}_1^{\uparrow}$ — инициирование.
3. $M_{n-1}^{\uparrow} + M \xrightarrow{k_р} M_n^{\uparrow}$ — рост.
4. $M_p^{\uparrow} + M_q^{\uparrow} \xrightarrow{k_0} P$ или $2P$ — обрыв.

Для простоты не будем рассматривать ни возможностей так называемой ервичной рекомбинации», ни обрыва цепей на продуктах распада гидро- рекиси. Это существенным образом не изменит качественного описания оцесса и даст возможность получить простые математические выраже- я, удобные для анализа.

Пользуясь условиями стационарности, из вышеприведенного механизма жно вывести следующее уравнение зависимости скорости полимериза- и от концентраций реагирующих веществ:

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = k_{о.в}^{1/2}\frac{k_р}{k_0^{1/2}}[O]^{1/2}[B]^{1/2}[M]. \tag{1}$$

Рассмотрим частный случай, когда исходные концентрации окисли- ля и восстановителя равны ($[O]_0 = [B]_0$). Тогда уравнение (1) можно ривести к следующему виду:

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = k_{о.в}^{1/2}\frac{k_р}{k_0^{1/2}}\frac{[O]_0\,[M]_0}{(1 + k_{о.в}[O]_0 t)^{\left(k_р/k_{о.в}^{1/2}k_0^{1/2}\right)+1}}. \tag{2}$$

равнение (2) дает зависимость скорости полимеризации в любой момент акции от исходных концентраций компонентов полимеризационной си- емы.

Для начальной скорости полимеризации ($t = 0$) имеем

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = k_{о.в}^{1/2}\frac{k_р}{k_0^{1/2}}[O]_0\,[M]_0, \tag{3}$$

е. начальная скорость полимеризации тем больше, чем больше скорость кислительно-восстановительной реакции. При $t \neq 0$ в случае очень мед- енной окислительно-восстановительной реакции $k_{о.в}\,[O]_0\,t \ll 1$, и мы ридем к тому же выражению (3). Если же выбрана очень быстрая окис- ительно-восстановительная реакция, то по прошествии некоторого не- начительного промежутка времени с начала полимеризации $k_{о.в}[O]_0\,t \gg 1$,

и уравнение (2) обращается в следующее:

$$-\frac{d\,[\mathrm{M}]}{dt}=\frac{k_{\mathrm{p}}\,[\mathrm{M}]_0}{k_{\mathrm{о.\,в}}^{\left(k_{\mathrm{p}}/k_{\mathrm{о.\,в}}^{1/2}k_{\mathrm{o}}^{1/2}\right)+1/2}\,k_{\mathrm{o}}^{1/2}\,[\mathrm{O}]_0^{k_{\mathrm{p}}/k_{\mathrm{о.\,в}}^{1/2}k_{\mathrm{o}}^{1/2}}\,t^{\left(k_{\mathrm{p}}/k_{\mathrm{о.\,в}}^{1/2}k_{\mathrm{o}}^{1/2}\right)+1}} \quad (4$$

Можно сделать вывод, что, начиная с некоторого времени, скорость по лимеризации становится тем меньшей, чем больше исходная концентрация данной окислительно-восстановительной системы, а в ряду различных окислительно-восстановительных реакций, чем больше константа ско рости этой реакции. При достаточно быстрых окислительно-восстанови тельных реакциях может случиться, что скорость полимеризации буде падать во времени настолько резко, что полимеризация практически оста новится задолго до исчерпывания мономера ввиду преждевременног исчерпывания компонентов окислительно-восстановительной системы Такой случай и имеет место в данной работе при использовании в качеств восстановителя сульфата двувалентного железа. Применение ферроциа нида калия дает возможность получить значительно больший выход по лимера ввиду меньшей скорости окислительно-восстановительного взаим действия в этом случае, что несколько замедляет исчерпывание инициирук щей системы. При применении же железо-пирофосфатного комплекс в качестве восстановителя скорость окислительно-восстановительног взаимодействия определялась скоростью диффузии двувалентного желез в раствор из осадка, и в этих условиях существовали благоприятные во можности для полного завершения полимеризации.

Эффект уменьшения скорости во времени будет еще более значител ным, если учесть, что при больших концентрациях радикалов в систем должна значительно снизиться эффективность инициирования за сче непроизводительного, с точки зрения полимеризации, расхода радика лов в реакциях между собою.

При проведении полимеризации нас может интересовать не толь обеспечение максимальной скорости в какой-то момент реакции, но и обе печение большого выхода полимера. Можно легко показать, что даже п эффективности инициирования, равной единице, при проведении пол меризации с двумя различными окислительно-восстановительными с стемами кинетические кривые в какой-то момент реакции пересекаютс т. е. до этого момента для получения большего выхода выгоднее прим нять более быструю окислительно-восстановительную реакцию, а по пр шествии его — более медленную. Найти этот момент для любой пары ин циирующих систем можно, проинтегрировав уравнение (2), определив з висимость выхода полимера от времени и решив его относительно време при равных выходах полимера:

$$(k'_{\mathrm{о.\,в}})^{1/2}\lg\left(1+k''_{\mathrm{о.\,в}}\,[\mathrm{O}]_0\,t\right)=(k''_{\mathrm{о.\,в}})^{1/2}\lg\left(1+k'_{\mathrm{о.\,в}}\,[\mathrm{O}]_0\,t\right). \quad ($$

Таким образом ясно, что при применении в качестве инициаторов пол меризации окислительно-восстановительных систем необходимо подбира оптимальные скорости окислительно-восстановительной реакции или счет подыскания сравнительно медленных реакций, или же путем созд ния оптимальных концентраций реагентов в окислительно-восстанов тельной системе.

Кроме этих вопросов, здесь уместно еще поставить вопрос о приро реагирующих веществ в окислительно-восстановительных реакциях. Н никаких сомнений, что в случае применения неорганических восстанов телей типа солей двувалентного железа и других окислительно-восстан вительные реакции имеют ионную природу. Здесь реакция заключает просто в переходе электрона от иона переменной валентности к перекисн О—О связи с образованием из молекулы перекисного соединения ио

радикала:

$$HOOH + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^{-} + \overset{\uparrow}{O}H \text{ — случай перекиси водорода.}$$

$$ROOH + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^{-} + \overset{\uparrow}{O}R \text{ — случай органической гидроперекиси.}$$

кие реакции подвергались довольно подробному изучению рядом исседователей [2]. Такой путь реакции представляется весьма выгодным, к как затраты энергии на образование радикалов в значительной степени мпенсируются за счет гидратации иона гидроксила (116 *ккал/г-ион* [3]).

Рассматривая результаты опытов по полимеризации с инициирующей стемой гидроперекись кумола — гидрохинон, можно придти к анагичному выводу, что восстановитель и в данном случае вступает реакцию в ионизированной форме. Во-первых, в пользу этого идетельствует незначительная величина суммарной энергии активаи при полимеризации как метакриловой кислоты, так и нитрила акривой кислоты (7,2 и 6,9 *ккал/моль*, соответственно). Во-вторых, скорость лимеризации метакриловой кислоты в присутствии системы гидропереись кумола — гидрохинон не соответствует скорости, рассчитанной по разце в энергиях активации процессов полимеризации с одной лишь гидрорекисью и с окислительно-восстановительной системой. Так, удельная орость полимеризации метакриловой кислоты, рассчитанная для 20°C температурной зависимости, равна $5{,}38 \cdot 10^{4}$ *л/моль·мин*. Расчет по ергиям активации (принимая предэкспоненциальные члены в уравнеях Аррениуса равными) для реакции, инициированной гидроперекисью мола и гидрохиноном, дает величину удельной скорости

$$3{,}33 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{19000-6900}{2 \cdot 293}} = 9{,}6 \cdot 10^{5} \text{ л / моль·мин.}$$

Отнесение же экспериментально найденной величины скорости к едице концентрации мономера, гидроперекиси и ионов гидрохинона (при °C последняя равна $6{,}8 \cdot 10^{-11}$, принимая $K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-11}$ [4] и pH в советствующем растворе метакриловой кислоты равным двум) дает $2{,}8 \cdot 10^{4}$ *моль·мин*, что совпадает с точностью до 1—2 порядков с рассчитанной личиной. Эту разницу можно отнести за счет несовпадения величин редэкспоненциальных членов в уравнениях для реакций мономолекулярго распада гидроперекиси и взаимодействия ее с гидрохиноном. В-третьх, при полимеризации нитрила акриловой кислоты с данной системой ыла получена зависимость скорости реакции от pH среды, которую можно бъяснить лишь в том случае, если принять, что гидрохинон реагирует ионизированной форме, причем следует учитывать влияние концентрации дородных ионов не только на степень диссоциации гидрохинона, но и зможное ее влияние на скорость самой окислительно-восстановительной еакции, в которой образуются ионы гидроксила:

$$C_6H_4(O^{-})(OH) + ROOH \rightarrow C_6H_4(\overset{\uparrow}{O})(OH) + OH^{-} + R\overset{\uparrow}{O}.$$

-четвертых, отсутствие заметной полимеризации нитрила акриловой ислоты в органических растворителях в присутствии данной системы, е. в условиях, не благоприятных для ионизации гидрохинона.

Результаты, полученные с гидрохиноном, служат дополнительным одкреплением к выводу об окислительно-восстановительной природе нициирования полимеризации нитрила акриловой кислоты в [1].

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное изучение некоторых окислительно-восстановительных систем, как инициаторов полимеризации метакриловой кислоты в водном растворе.

2. Изучено инициирующее действие системы гидроперекись кумола — гидрохинон на полимеризацию нитрила акриловой кислоты в водном растворе.

3. Установлены факты значительного увеличения скорости полимеризации при помощи окислительно-восстановительных систем.

4. На основании анализа экспериментальных данных и выведенного уравнения для скорости полимеризации в присутствии окислительно-восстановительных систем показано, что для обеспечения больших выходов полимера на непродолжительные промежутки времени необходимо подбирать оптимальные скорости окислительно-восстановительных реакций; слишком малые их скорости приводят к образованию малых концентраций радикалов, в результате чего полимеризация будет протекать с малой скоростью; слишком большие скорости приводят к преждевременному исчерпыванию инициирующей системы.

5. Сделан вывод, что в случае органических восстановителей, например гидрохинона, окислительно-восстановительная реакция состоит во взаимодействии гидроперекиси с ионизированной формой восстановителя, как это имеет место и при применении неорганических восстановителей.

Все сказанное выше приводит к заключению, что влияние свойств водной среды, в которой протекают процессы эмульсионной полимеризации, состоит из наличия условий для протекания ионных реакций, требующих малых энергий активации, что ведет к значительному снижению суммарной энергии активации процесса полимеризации и, следовательно, к его интенсификации при применении окислительно-восстановительных систем в качестве инициаторов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Журн. физ. химии, **30**, 1238, 1956
2. F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., **A147**, 332, 1939; J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Trans. Farad. Soc., **42**, 155, 1946; I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3789, 1949; J. W. L. Fordham, H. L. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 4465, 1950; **73**, 1634, 195[illegible]
3. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, **26**, 1736, 1952.
4. Справочник химика, т. III. Госхимиздат, Л. — М., 1953.

ЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин

Б ряде работ А. И. Шлыгина с сотрудниками была показана эффективсть применения новых электрохимических методик к решению некотоых вопросов адсорбции и катализа [1—4].

В настоящем исследовании была поставлена задача изучения указанными методами механизма электровосстановления и восстановления аллилового спирта. Методика эксперимента изложена в одной из предыдущих бот [1].

Были изучены реакция восстановления в адсорбционном слое водорода, орость электровосстановления, адсорбционная способность и скорость сорбции аллилового спирта, влияние состава электролита.

Обычно процесс электровосстановления изучался в зоне перенапряжея; в отличие от этого в данном исследовании восстановление проводись в зоне потенциала аноднее обратимого водородного значения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При восстановлении аллилового спирта в адсорбционном слое водорода, так же как и в последующих опытах, электродом-катализатором служила платинированная платина. Предварительно снималсь так называемая кривая заряжения, при помощи которой определялась велина истинной поверхности и адсорбционная способность электрода по водороду. сле насыщения электрода водородом и удаления избытка последнего из раствора одуванием очищенного азота вносилось определенное количество аллилового спирта определялось изменение потенциала катализатора во времени.

Результаты эксперимента отражены на рис. 1 (кривые *1* и *2*).

Как видно из рисунка, при введении в систему органического компонта реакции, имеет место резкое изменение потенциала, что естественно ьяснить протеканием реакции между адсорбированным на платине дородом и молекулами аллилового спирта, так как смещение потенциа в анодную сторону указывает на уменьшение количества адсорбированного водорода на поверхности электрода. Действительно, указанное аимодействие в адсорбционном слое водорода было установлено одним нас при исследовании гидрирования диметилацетиленилкарбинола [2].

Однако при введении аллилового спирта нами было замечено явное деление пузырьков водорода с поверхности электрода, особенно резко раженное при применении в качестве электролита серной кислоты. Аналогичное явление было установлено А. И. Шлыгиным при нанесении сумы на насыщенный водородом палладиевый электрод [5]. Необходимо метить, что эффект вытеснения адсорбированного водорода зависит от нцентрации вводимого аллилового спирта. Полное вытеснение достиется при концентрации аллилового спирта 0,0015 *моль/л*.

Влияние электролита сказывается не только в этом процессе. Как слеет из рассмотрения соответствующих кривых, изменение потенциала при едении органического компонента в кислой среде достигает 0,25 V, о время как в щелочной — лишь 0,16 V.

Исследование адсорбционной способности и орости адсорбции аллилового спирта осно-

вано на том, что при введении органического вещества на полностью дегазированную поверхность должно наблюдаться изменение потенциала как вследствие ориентации при адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом, так и уменьшения емкости двойного слоя.

Дегазация поверхности производилась электрохимическим путем при помощи анодной поляризации электрода до потенциала +0,6 V, после чего в электролит вводился аллиловый спирт и определялось изменение потенциала во времени.

Определение адсорбционной способности нами производилось по количеству электричества, потреблявшегося при электроокислении аллилового спирта, находящегося только на электроде в адсорбированном состоянии.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1 кривыми *3* и *4*.

Резкое изменение потенциала при введении органического компонента указывает на наличие адсорбции, протекающей со значительной скоростью.

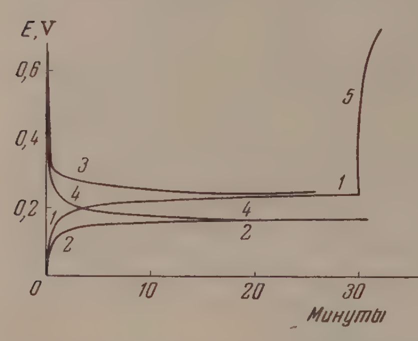


Рис. 1. Кривые *1*, *3*, *5* соответствуют раствору 0,1N H_2SO_4; *2*, *4*—0,1 N NaOH

Рис. 2. Электровосстановление аллилового спирта. *1* — раствор 0,1N H_2SO_4; *2* — 0,1N NaOH

Смещение в катодную сторону, повидимому, обусловлено ориентацией молекул группой OH к поверхности.

Электровосстановление аллилового спирта изучалось при помощи снятия поляризационных кривых, причем опыты производились в области до обратимого водородного потенциала, что было возможно благодаря большой истинной поверхности электрода (10000 $см^2$). Вследствие этого истинная плотность тока в опытах не превышала $5 \cdot 10^{-6}$ A

Результаты эксперимента отражены на рис. 2.

Интересно отметить, что еще аноднее обратимого водородного потенциала наблюдается явное выделение пузырьков водорода как в кислом так и в щелочном растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По реакции в адсорбционном слое водорода мы судим о кинетике взаимодействия аллилового спирта и адсорбированного водорода. Как видно из кривой *1* (рис. 1), скорость реакции в начальный момент времени очень велика; уже в первую минуту снимается с электрода более половины водорода. Поскольку конечное значение потенциала в кислоте равняется 0,25 V, естественно предположить, что не весь водород, находящийся на электроде, активен, так как из соответствующей кривой заряжения следует что полное снятие водорода имеет место лишь по достижении потенциала 0,35 V. Для доказательства справедливости этого положения после прекращения реакции в адсорбционном слое от потенциала 0,25 V нами была снята кривая анодного заряжения (кривая *5*, рис. 1). При включении анодной поляризации потенциал резко меняется до значения 0,7 V, причем емкость оказывается даже меньшей, чем емкость обычного двойного слоя что полностью доказывает отсутствие адсорбированного водорода на электроде.

Это обстоятельство, очевидно, обусловлено тем, что в присутствии органического вещества снижается энергия связи адсорбированного водорода, следствие чего кривая заряжения при наличии адсорбированных органических молекул должна идти ниже, и весь водород должен сняться ри потенциале 0,25 V. Действительно, при снятии катодной кривой заряжения в кислоте в присутствии аллилового спирта, т. е. когда последий присутствует на электроде только в адсорбционном слое, но не в растворе, водородная область кривой заключается в интервале 0—0,25 V.

Доказательством правильности ашего соображения является полое совпадение кривых *1* и *3* и соответственно *2* и *4* на рис. 1. Поскольку редельные значения потенциала ривых *3* и *4* соответствуют наличию а поверхности электрода лишь риентированных молекул аллилоого спирта, то это совпадение свиетельствует об отсутствии водорода и при том же предельном значеии потенциала в случае кривых и *2*. Потенциалы 0,25 V для килоты и 0,16 V для щелочи, очевидо, характеризуют скачок потенциала в адсорбционном слое аллилового пирта при полном насыщении поверхности. Влияние состава электролита овольно существенно, что может быть обусловлено как изменением нергии связи адсорбированного водорода, так и поведением аллилоого спирта.

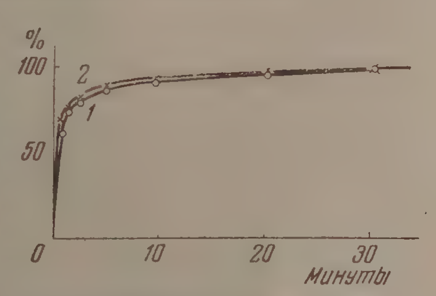


Рис. 3. Кинетика удаления водорода с электрода. *1* — раствор 0,1*N* HS_2O_4; *2* — 0,1*N* NaOH

Интересно построить обычные кинетические кривые, показывающие зменение количества адсорбированного водорода во времени при действии рганического компонента реакции. Для этого достаточно пересчитать начения потенциала соответствующих кривых *1* и *2* рис. 1 на количество одорода при помощи кривых заряжения, снятых в условиях наличия органического вещества. Эти кривые представлены на рис. 3, из которых слеует, что скорость процесса в адсорбционном слое практически одинакова.

Однако, поскольку в случае кислоты имеет место явное вытеснение адорбированного водорода, в то время как в щелочи это явление выражено лабо, можно предполагать, что активность катализатора в отношении идрирования в щелочной среде должна быть большей, чем в кислой.

Действительно, по нашим опытам на платиновой черни при концентраии аллилового спирта, соответствующей 1%-ному раствору, скорость гидирования в щелочной среде — 14,7 *см*^{3} H_2/мин., в кислом — 5 *см*^{3} H_2/мин.

Ход кривых *3* и *4* рис. 1 свидетельствует о большой скорости процесса дсорбции. Из данных по электроокислению в слое было определено редельное количество адсорбированных на электроде молекул, соответтвующее приблизительно $2{,}5 \cdot 10^{18}$ в кислоте и $1{,}0 \cdot 10^{18}$ в щелочи. Считая, что при адсорбции органического вещества, молекулы которого обадают дипольным моментом, изменение потенциала пропорционально оличеству адсорбировавшихся молекул, можно приблизительно оценить корость адсорбции. Оказывается, что в первую минуту контакта в расворе кислоты адсорбируется 80%, а в щелочи 65% от предельного количетва.

Эффект смещения потенциала в щелочном растворе больше, чем в кисом. Объяснить это обстоятельство большой поверхностной плотностью окрытия электрода молекулами органического вещества не представяется возможным, поскольку показано, что адсорбция аллилового спирта щелочном растворе меньше.

По нашему мнению, это явление обусловлено тем обстоятельством,

что при потенциале 0,6 V платина в кислом растворе заряжена положительно, в то время как в щелочном заряд поверхности отрицателен. Поскольку при адсорбции органического вещества имеет место как эффект смещения потенциала за счет адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом, так и одновременное уменьшение емкости, то очевидно, что в щелочном растворе оба эти эффекта складываются, в то время как в кислом растворе изменение потенциала, вызываемое адсорбируемыми диполями, уменьшено за счет его одновременного смещения в анодную сторону вследствие уменьшения емкости.

Ход поляризационных кривых электрогидрирования (рис. 2) показывает, что в присутствии аллилового спирта разряд ионов гидроксония имеет место при гораздо более катодных потенциалах, чем в чистых электролитах. Например, процесс электровосстановления в H_2SO_4 при силе тока 1 mA начинается при 0,2 V, в то время как в отсутствие аллилового спирта соответствующее значение 0,33 V. Это явление указывает на снижение энергии связи адсорбированного водорода за счет аллилового спирта, что естественно, поскольку адсорбированный водород находится в поляризованном состоянии, а адсорбированные молекулы аллилового спирта обладают дипольным моментом.

В случае электрогидрирования аллилового спирта наблюдается интересное явление видимого выделения пузырьков водорода при потенциале 0,15 V, т. е. гораздо более анодном обратимого водородного потенциала в данном растворе.

Очевидно, на тех участках поверхности, где происходит выделение газа, истинное значение потенциала даже несколько отрицательнее обратимого водородного. Измеряемый же нами более анодный потенциал обусловлен, повидимому, тем, что на участках поверхности, где имеются адсорбированные дипольные молекулы аллилового спирта, имеет место другой потенциал, значение которого примерно равно 0,25 V в кислом растворе и 0,16 V в щелочном. Таким образом, поскольку эти участки накоротко замкнуты через поверхность металла, практически измеряется какое-то суммарное среднее значение потенциала электрода.

В связи со сложностью протекания катодного процесса в присутствии аллилового спирта поляризационные кривые, снимавшиеся последовательно, несколько отличаются друг от друга. Так, в частности, потенциал начала электровосстановления аллилового спирта может меняться в интервале 0,22—0,14 V в кислом и 0,115—0,095 V в щелочном растворах, однако, это обстоятельство не затрагивает основных моментов наших рассуждений.

Сравнение поляризационных кривых *1* и *2* на рис. 2 показывает, что в щелочном растворе поляризационная кривая идет значительно ниже. Отсюда можно было бы сделать заключение, что скорость электровосстановления аллилового спирта в щелочи меньше, чем в кислоте. Однако при проведении электрогидрирования нами установлено, что выделение водорода в кислом растворе происходит более интенсивно, чем в щелочном. Так, при силе поляризующего тока в 15 mA в кислоте выход по току 65%, в то время как в щелочи он достигает 80%.

Таким образом для реакции электрогидрирования аллилового спирта увеличение энергии связи адсорбированного водорода, что имеет место в щелочном растворе, сказывается положительным образом, так как приводит к увеличению его поверхностной концентрации.

Это утверждение находится в противоречии с положением, высказанным ранее одним из нас ([1], стр. 332), что для электрогидрирования наиболее активен водород с малой энергией связи. Очевидно, надо принять, что при трактовке этого вопроса необходимо учитывать и специфику органического компонента реакции.

Также необходимо отметить факт явного соответствия между вытеснением аллиловым спиртом водорода из адсорбционного слоя (соответствую

щее изменение потенциала 0—0,22 V) и выделением водорода в виде газа при катодной поляризации в той же зоне до обратимого водородного потенциала.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платиновом электроде.

2. Показано, что при взаимодействии аллилового спирта с адсорбированным водородом одновременно протекают как процесс гидрирования, так и процесс вытеснения адсорбированного водорода, причем в кислом растворе преобладает эффект вытеснения, а в щелочном, в основном, протекает процесс гидрирования.

3. Установлен факт видимого выделения газообразного водорода при электровосстановлении аллилового спирта при потенциале более анодном, чем обратимый водородный в данном растворе, и высказано предположение о причинах данного явления.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322—334.
2. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 874, 1952.
3. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 956, 1952.
4. А. И. Шлыгин и М. Е. Менжелей, Уч. зап. Кишин. гос. ун-та, 7, 13, 1953.
5. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та, 139, вып. 2, 1951.

НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Я. С. Уманский и Г. В. Самсонов

Силициды переходных металлов по ряду физико-химических свойств подобны карбидам, нитридам и особенно боридам. Силициды являются металлическими соединениями, обладают довольно высокой электропроводностью [1], способностью переходить в сверхпроводящее состояние [2], имеют характер температурного изменения термо-э. д. с. в пáрах с металлами, свойственный пáрам металлов [3], не говоря уже о чисто внешних признаках — металлическом блеске, характере излома и т. п.

Металлическая природа силицидов связана с образованием между атомами переходных металлов и кремния общего электронного ансамбля, преимущественно принадлежащего атомам металла. Представления об электронном строении силицидов развиты Валльбаумом [4]. Первый ионизационный потенциал кремния, являющегося, как известно, полупроводником, составляет всего 7,39 eV по сравнению с 8,4 eV для бора, 11,22 eV для углерода и 14,47 eV для азота. Таким образом передача электронов в общий электронный ансамбль атомами кремния при его взаимодействии с переходными металлами происходит еще легче, чем в случае бора.

Однако силициды, в отличие от карбидов и нитридов, а также некоторых боридов, не могут быть отнесены к соединениям типа фаз внедрения, под которыми подразумеваются фазы, образованные при внедрении металлоидов с малыми атомными радиусами (удовлетворяющими условию Хэгга $r_X : r_{Me} < 0,59$) в октаэдрические или тетраэдрические поры гексагональной и кубической решеток металлов [5]. Решетки металлов при внедрении металлоидных атомов или вообще не изменяются, или перестраиваются незначительно, вновь с образованием простых структур — гране- и объемноцентрированной, — а также простой и компактной гексагональной решеток.

Отношения радиусов крупных атомов кремния (1,17Å) к радиусам атомов переходных металлов, приведенные в таблице, значительно превышают хэгговское критическое значение 0,59 и в ряде случаев близки к единице.

Отношение радиуса атома кремния к радиусам атомов переходных металлов

Металл $r_{Si} : r_{Me}$	Sc 0,72	Ti 0,79	V 0,87	Cr 0,92	Mn 0,93	Fe 0,93	Co 0,94	Ni 0,95
	V 0,65	Zr 0,73	Nb 0,80	Mo 0,84	Tc —	Ru 0,87	Rh 0,87	Pd 0,86
	La—Lu 0,62—0,67	Hf 0,74	Ta 0,80	W 0,84	Re 0,85	Os 0,87	Ir 0,86	Pt 0,84
	Ac —	Th 0,65	Re —	U 0,77	— —	— —	— —	— —

Это обусловливает не внедрение, а замещение металлических атомов атомами кремния. В согласии с классическими правилами изоморфизма

мещение приводит к образованию металлических структур при : $r_{Me} \geqslant 0,84—0,85$ и содержаниях кремния порядка 25—30 ат. %.

При более высоких содержаниях кремния, а также для металлов, имеюих бóльшие атомные радиусы (Sc, V, лантаниды, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, h, U, актиниды), замещение металлических атомов кремнием приводит существенному изменению типа решетки и образованию сложных структр, в которых значительную роль играют ковалентные связи между омами кремния. С уменьшением значения отношения $r_{Si} : r_{Me}$ стремление образованию сложных структур увеличивается, а для силицидов металв с $r_{Si} : r_{Me} > 0,84—0,85$ с увеличением этого отношения структурные ементы из атомов кремния упрощаются. Так, наиболее сложная карсная конфигурация атомов Si обнаружена только для силицидов лантаидов ($r_{Si} : r_{Me} = 0,62—0,67$), тория (0,65), урана (0,77), а также нептуия и плутония; слоистые элементы структуры из атомов Si — для дисиицидов Zr, V, Cr, Nb и Ta; цепочные — для силицидов Ti, Co, Mn и Fe структурные элементы из изолированных пар атомов кремния — у высих силицидов железа [6].

Силицид железа Fe_3Si является сверхструктурой, образующейся при орядоченном распределении атомов Si в решетке α-Fe (растворимость в α-Fe составляет около 33 ат. %).

Силициды Ni_3Si и Co_3Si обладают сверхструктурами типа Cu_3Au на нове кубической гранецентрированной решетки, у силицида меди Cu_5Si — шетка типа β-марганца.

Фаза Cu_5Si — типичное электронное соединение («фаза Юм—Розери») электронной концентрацией 3/2.

Силициды V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si и Mn_3Si построены по типу β-W, е каждый атом металла находится в центре неправильного тетраэдра атомов кремния, а каждый атом кремния окружен 12 атомами металла, бразующими икосаэдр.

Большая компактность решетки подчеркивает металлический характер язи Me—Si в силицидах со структурой β-W. Силицид урана, имеющий кой же атомный состав (U_3Si), но $r_{Si} : r_U = 0,77$, имеет тетрагональную исталлическую решетку. С достаточной уверенностью можно сказать, о по типу β-W кристаллизуются также еще не исследованные фазы o_3Si, Re_3Si и W_3Si и, возможно, некоторые фазы Me_3Si платиноидов кроме самой платины), которые также пока не обнаружены [7].

Все подобные фазы должны иметь дополнительные зоны Бриллюэна, е. более сильную связь электронов и соответственно низкое электросоротивление и способность переходить в сверхпроводящее состояние при олее высоких температурах, чем другие, более сложные в структурном тношении силицидные фазы. Действительно силициды со структурой -W имеют довольно высокие точки перехода, например V_3Si 17° K, Mo_3Si 1,3°K и т. п. [2]. Другие же силицидные фазы если и становятся верхпроводниками, то только при температуре <1,2°K.

Точки перехода в состояние сверхпроводимости фаз Cr_3Si, Mn_3Si, Fe_3Si, Co_3Si, Ni_3Si не установлены, но можно предполагать, что они низки как это уже показано для Cr_3Si, имеющего $T_п < 1,2°$ K), так как при проих равных условиях эти металлы имеют более заполненные d-уровни, . е. малые значения $1/Nn$, где n — число электронов на дефектном d-ровне, а N — главное квантовое число этого уровня, что должно привоить к образованию более узких sd-полос и высокому сопротивлению таких аз.

С повышением содержания Si в силицидных фазах связь между меаллическими атомами ослабляется и во многих дисилицидах (например, -USi_2, $CrSi_2$ и т. п.) практически отсутствует, в отличие от изоморфных м диборидов. Например, расстояние U—U в β-USi_2 составляет 3,85Å, у UB_2 — 3,18Å [8].

По данным Н. Н. Курнакова [9] с увеличением содержания кремния

в силицидах хрома электросопротивление резко увеличивается со скаками между Cr_3Si и Cr_3Si_2 и CrSi и $CrSi_2$:

Фаза	Cr_3Si	Cr_3Si_2	CrSi	$CrSi_2$
Удельное электросопротивление $\mu\Omega$ *см*	45,5	114	143	>250

Тенденция к исчезновению связи Ме — Ме и стремление к образовани силицидов строго определенного состава возрастают с переходом от сил цидов IV и V групп к силицидам металлов VI—VIII групп. Образующие при этом структуры силицидов подобны структурам соединений перехо ных металлов с элементами четных подгрупп периодической систем (Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te), например силицид никеля NiSi имеет стру туру NiAs [10, 11]. Соединения этого типа имеют электропроводность с м нимумом, соответствующим стехиометрическому составу, а также они ди магнитны, отличаясь в этом отношении от парамагнитных фаз внедрени

В связи с вышеизложенным целесообразно классифицировать силицид на две группы — силициды с металлическими структурами и сил циды со сложными структурами, образованными при замещении, связанн с коренной перестройкой решетки металла и образованием структурн элементов из изолированных пар, цепочек, слоев или каркасов из атом кремния.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что силициды переходных металлов являются фазами з мещения атомов металлических решеток атомами кремния.

2. При содержаниях до 25—30 ат. % замещение приводит к образов нию металлических структур, а при более высоких содержаниях кремни и бо́льших радиусах атомов металлов образуются фазы со сложными стру турами; с уменьшением отношения радиуса атома кремния к радиу атома переходного металла тенденция к образованию сложных структ увеличивается.

3. В соответствии с этим предложено классифицировать силициды н две группы: фазы с металлическими структурами и силициды со сложным структурами, образованными при замещении, связанном с появлени структурных элементов из атомов кремния (пар, цепочек, слоев ил каркасов).

Институт стали
Институт цветных металлов
и золота
Москва

Поступила
14. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kieffer, P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle, Berlin, 19
2. G. Hardy, J. Hulm, Phys. Rev., **89**, 884, 1953.
3. M. Arvin, Journ. Appl. Phys., **24**, 498, 1953.
4. H. Wallbaum, Zs. Metallkunde, **33**, 378, 1941.
5. G. Hägg, Zs. phys. Chem., **B12**, 33, 1931.
6. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, 1954, стр. 327.
7. J. Buddery, A. Welch, Nature, **167**, 362, 1951.
8. W. Zachariasen, Acta Crystallogr., **2**, 94, 1949.
9. Н. Н. Курнаков, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, **16**, 1951.
10. K. Toman, Acta Crystallogr., **4**, 462, 1951.
11. R. Kiessling, Fortschr. der chem. Forschung, **3**, 41, 1954.

О ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ

Н. Ф. Комская и Г. Л. Слонимский

За последние годы непрерывно расширяется применение смесей раз-ичных полимеров для изготовления изделий, обладающих желательной мбинацией свойств, не встречающейся у чистых полимеров. Поэтому зникла потребность в детальном изучении свойств смесей полимеров и здании основ теории, которая позволила бы сознательно подходить выбору смешиваемых полимеров при решении практических задач. елью нашей работы было изучение основных закономерностей смешения лимеров на примере смешения каучуков. Кроме того, большой практи-еский и теоретический интерес представляло исследование зависимости еханических свойств резин от типа и соотношения смешиваемых кау-ков.

Каучуки, как известно, являются жидкими фазами и их растворение низкомолекулярных растворителях можно рассматривать с термодина-ической точки зрения как смешение двух жидких фаз [1]. Совершенно сно, что смешение двух аморфных полимеров, в частности двух каучу-ов, также должно рассматриваться как взаимное растворение двух жид-их фаз. Существенной особенностью таких систем является огромная зкость обоих компонентов раствора (смеси полимеров), приводящая весьма своеобразным явлениям, обусловленным цепным строением боль-их молекул полимеров. Проведенное нами ранее исследование [2] ойств смесей двух каучуков, а также резин, полученных на основе та-х смесей, показало правильность такого подхода к явлению смешения лимеров и позволило выяснить основные закономерности взаимной раство-имости аморфных полимеров. Измерения теплот смешения полимеров друг другом, произведенные [3] для многих пар полимеров, подтвердили этот ывод и позволили понять особенности взаимной растворимости полиме-ов, связанные с цепным строением их молекул. В связи с все возрастаю-им интересом к проблеме смешения полимеров, проявляющимся в уве-ичении числа работ, посвященных этому вопросу [4—8], мы сочли необ-одимым опубликовать более подробное изложение наших результатов, к как работы [2, 3] мало доступны.

Объекты исследования и их получение. Для сследований были выбраны каучуки, различающиеся по химическому оставу и структуре, а именно: натуральный каучук (НК), бутадиеновый аучук (СКБ), бутадиен-стирольные каучуки (СКС-30 и СКС-10) и бута-иен-нитрильный каучук (СКН-18). Каждый каучук изучался как само-тоятельно, так и в комбинациях со всеми другими каучуками. Рецепты езиновых смесей были выбраны типовые с содержанием канальной сажи) вес. частей на 100 вес. частей каучука (или смеси каучуков) и с однотип-ой вулканизующей группой, содержавшей серу и каптакс.

Смеси изготовлялись на вальцах в два приема. Сначала в каждый кау-ук отдельно вводились все ингредиенты. Затем полученные маточные меси развешивались в нужных соотношениях и перемешивались на валь-ах в течение 15 мин. Такой метод изготовления смесей обеспечивал наи-

более полное и равномерное распределение ингредиентов в каучуках и их взаимное перемешивание.

Смеси каучуков, сырые резиновые смеси, изготовленные на основе комбинации каучуков, и полученные из них резины были подвергнуты исследованиям. В данной работе приведены результаты, полученные при исследовании таких резин при помощи обычных стандартных методов физико-механических испытаний резин и сырых резиновых смесей [9].

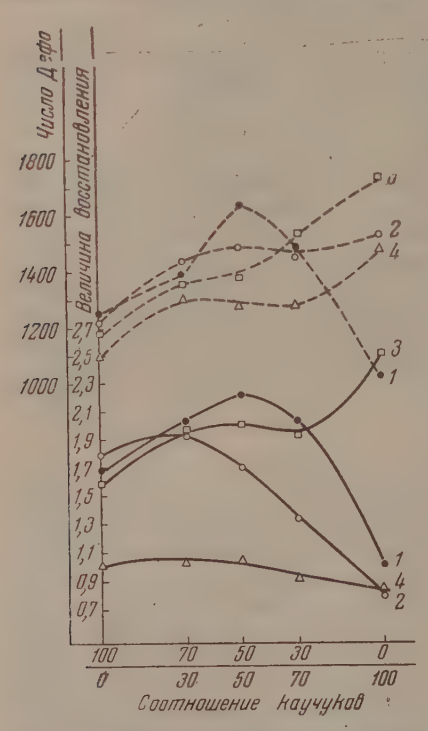


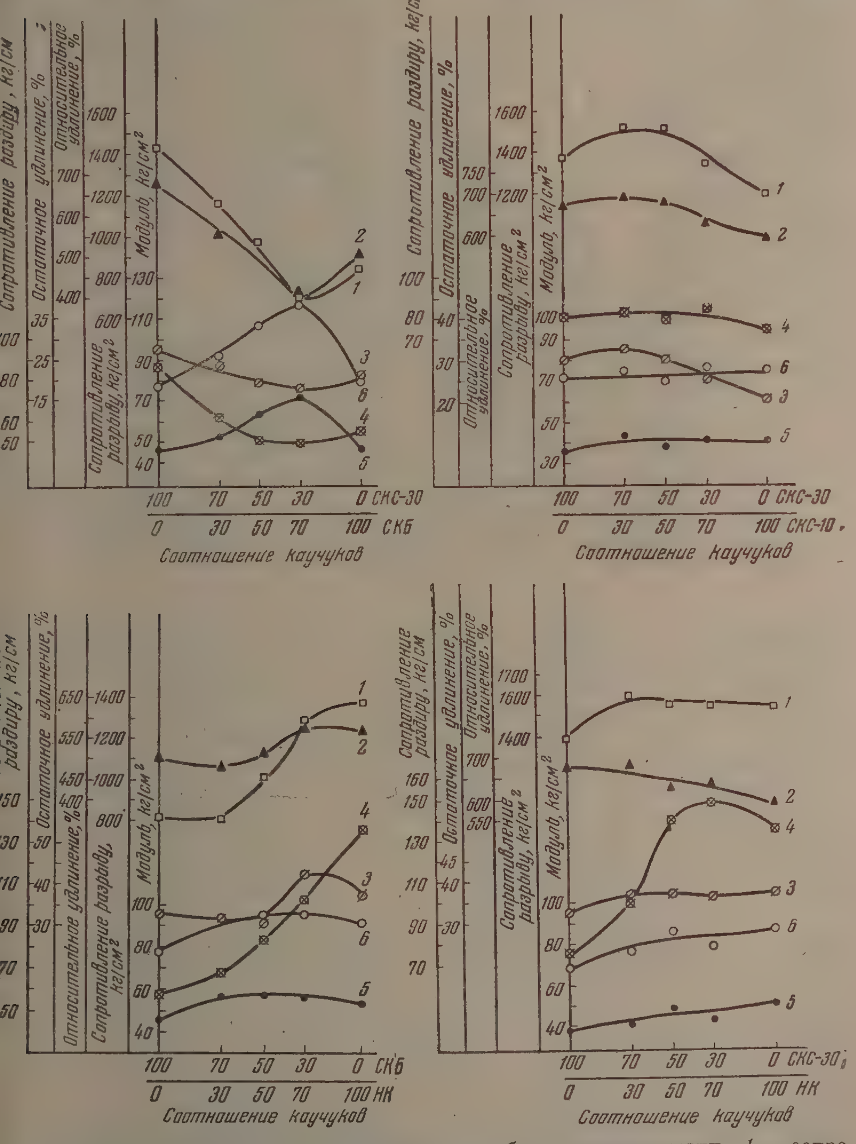
Рис. 1. Пласто-эластические свойства комбинированных сырых резиновых смесей, *1* — СКС-30 + СКБ; *2* —СКС-30 + + НК; *3* — СКС-30 + СКС-10; *4* — СКБ + НК. Сплошные линии — величина восстановления; пунктир —число Дефо

Результаты измерений. Важнейшей контрольной операцией, осуществляющейся в процессе изготовления сырых резиновых смесей, является измерение их пластичности и восстанавливаемости. Соответствующие характеристики (число Дефо и величина восстановления) приведены на рис. 1 зависимости от соотношения каучуков в смеси. Как видно из рисунка смеси СКС-30 с СКБ при некоторых соотношениях каучуков обладают более высокими значениями числа Дефо и величины восстановлени по сравнению с резиновыми сме сями, содержащими только оди из этих каучуков (крайние точки н кривых соответствуют резиновы смесям, изготовленным из одног типа каучука и тех же ингредиен тов). Это указывает на то, что сме шение каучуков СКС-30 с СКБ при водит к повышению упругих свойст и снижению пластичности. Интересн отметить, что, в то время как во остальные смеси изменяют свои свой ства в зависимости от соотношени каучуков более или менее постепен но, не обнаруживая максимумов ил минимумов, смесь СКС-30 с НК та же дает максимум на графике зави симости величины восстановлени от соотношения каучуков.

Стандартными критериями, при меняемыми для оценки качества ву канизатов, являются величины сопротивления разрыву, относительно удлинения при разрыве, остаточного удлинения, сопротивления раздир модуля растяжения и выносливости при многократных деформация Соответствующие данные для ряда систем приведены на рис. 2—4. И рассмотрения рисунков видно, что резины, изготовленные на основе комб нации СКС-30 с СКБ, а также СКН-18 с СКБ, обладают характерной ос бенностью зависимости механических свойств от соотношения каучу ков. Эта особенность состоит в появлении минимумов или максимумов графиках таких зависимостей. В значительно более слабой форме э особенность проявляется также у резин, изготовленных из смеси СКН- с СКС-30. Таким образом оказывается, что смешение упомянутых каучу ков приводит к падению сопротивления разрыву (отнесенного к исти ной площади поперечного сечения в момент разрыва), относительно удлинения при разрыве, сопротивления раздиру, остаточного удлинен и к повышению модулей растяжения при 200 и 300%. В резинах и

-готовленных из комбинации НК с СКБ, НК с СКС-30, НК с СКН-18 СКС-10 с СКС-30, подобных аномалий не наблюдается.

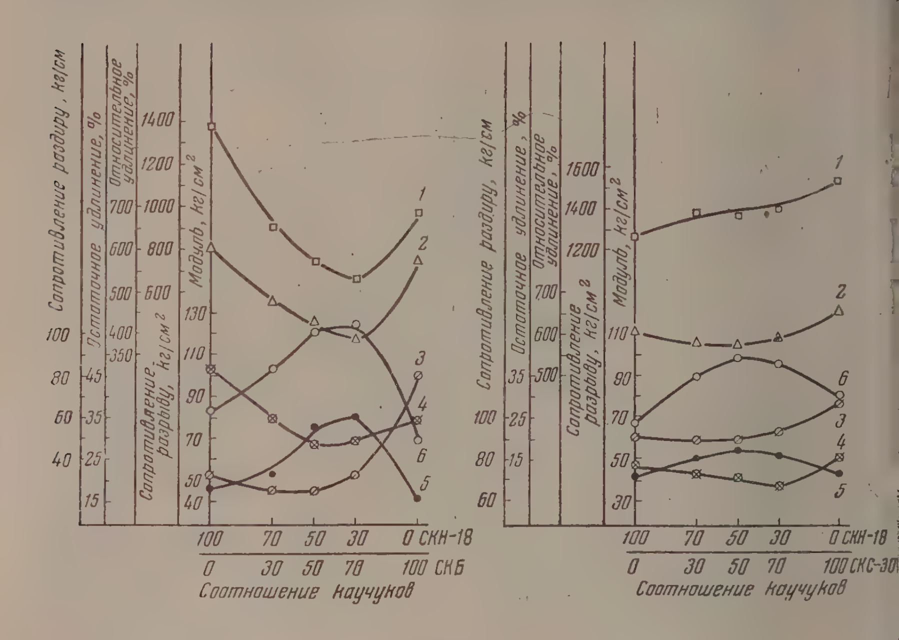
Рассмотрение рис. 4, *а* и *б* показывает, что выносливость комбиниро-нных резин в случае систем СКБ с СКС-30, СКН-18 с СКБ, СКН-18



-с. 2. Физико-механические характеристики комбинированных резин. *1* — сопро-вление разрыву; *2* — относительное удлинение; *3* — остаточное удлинение; *4* — сопротивление раздиру; *5* — модуль при 200%, *6* — модуль при 300%

СКС-30 и СКН-18 с НК при изменении соотношения каучуков проходит -рез минимум. Системы СКБ + НК и СКС-30 + НК подобного рода ано-алии не обнаруживают. Из приведенных данных видно, что максимумы минимумы у зависимостей (свойство — соотношение каучуков) прояв-яются наиболее ярко у резин, изготовленных на основе комбинирования

СКБ с СКС-30 и СКБ с СКН-18. Аномалия свойств у смесей неполярного каучука СКБ с полярным каучуком СКН-18, естественно, должна быть связана с резким различием в характере межмолекулярного взаимодей-



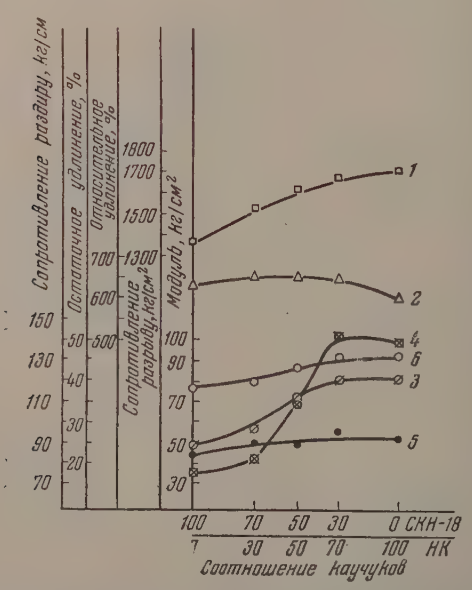


Рис. 3. Физико-механические характеристики комбинированных резин. *1* — сопротивление разрыву; *2* — относительное удлинение; *3* — остаточное удлинение; *4* — сопротивление раздиру; *5* — модуль при 200%; *6* — модуль при 300%

ствия, но появление подобного же рода аномалии у смесей двух неполярных углеводородов — СКБ и СКС-30 — представляется неожиданным и весьма интересным.

Необходимо было установить, от каких факторов зависят указанные ше аномалии свойств смесей каучуков. С этой целью нами было изучено ияние различных технологических и рецептурных факторов. Можно ло предположить, что каучуки просто плохо смешаны, чем и вызвана омалия. Для улучшения смешения СКС-30 и СКБ друг с другом были робованы различные наполнители, ускорители и мягчители.

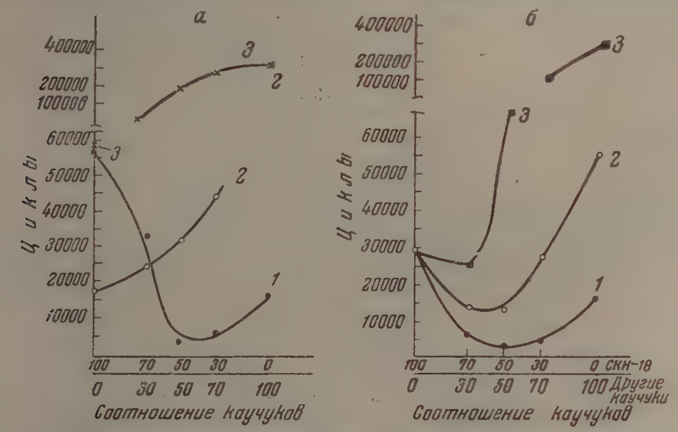


Рис. 4. Выносливость комбинированных резин при многократной деформации изгиба. *а*: *1* — СКС-30 + СКБ; *2* — СКБ+НК; *3* — СКС-30 + НК; *б*: *1* — СКН-18+СКБ; *2* — СКН-18 + СКС-30; *3* — СКН-18 + НК

Применение наполнителей, обладающих различной усиливающей спобностью (канальная, форсуночная, ламповая, печная сажи и их комбиции, а также минеральный наполнитель каолин), как показывает с. 5, *а*, не изменяет основной аномалии, наблюдавшейся в смесях СКС-30 СКБ. Максимум относительного удлинения при разрыве и минимум дуля растяжения при 300% видны на графиках зависимости (свойство — отношение каучуков) для всех примененных типов наполнителей. Влияе наполнителя проявляется только в изменении абсолютных значений ойств, но не в характере зависимости. Следует также упомянуть, что менение дозировки канальной сажи (в пределах от 50 вес. частей до нуля) кже не устраняет рассматриваемой аномалии, но влияет на ее велину — аномалия усиливается при повышении дозировки сажи.

Рис. 5, *б* и *в* показывают, что изменение типа ускорителей и мягчителей приводит к исчезновению аномалии, хотя и влияет на абсолютные значея свойств. Проведенные нами также исследования влияния различных тexлогических факторов (условия смешения) дали аналогичные результаты.

Все эти данные позволяют сделать вывод, что аномальная зависимость ойств от соотношения каучуков, наблюденная нами у резин, изготовленх на основе комбинации СКС-30 с СКБ, определяется свойствами сах каучуков, а не ингредиентами или условиями изготовления резин.

Представлялось существенным проверить резины, изготовленные на нове комбинации СКС-30 с бутадиеновыми каучуками, различающимися особом их полимеризации. В качестве таких каучуков были взяты КБ, СКВ, ДБ-2, СКБМ. На рис. 6 приведены результаты измерений, оведенных для смесей СКС-30 с этими каучуками, а также с СКС-10. исунок показывает, что аномалия системы СКС-30 + СКБ является рактерной для любых комбинаций СКС-30 с бутадиеновыми каучуками, исчезает для комбинации двух бутадиен-стирольных каучуков КС-30 + СКС-10). Проведенное дополнительное исследование свойств зин, изготовленных на основе комбинации различных бутадиеновых

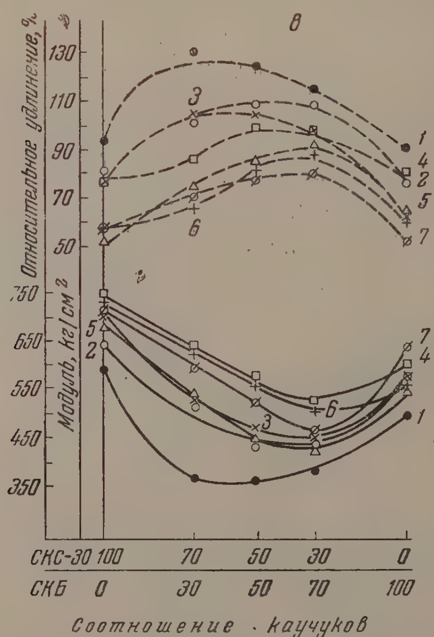


Рис. 5. Влияние: *а* — наполнения, *б* — ускорителей, *в* — мягчителей на механически[е] свойства комбинированных резин (смесь СКС-30 с СКБ); *а*: *1* — форсуночная саж[а]; *2* — ламповая сажа; *3* — смесь форсуночной и канальной саж; *4* — печная саж[а]; *5* — канальная сажа; *6* — каолин. *б*: *1* — альтакс дифенилгуанидином в СКС-30 + каптакс в СКБ; *2* — тиурам в СКС-30 + каптакс в СКБ; *3* — тиурам СКС-30 + альтакс в СКБ; *4* — альтакс в СКС-30 и в СКБ; *5* — сульфенами[д] БТ в СКС-30 и в СКБ; *6* — каптакс в СКС-30 и в СКБ. *в*: *1* — стеаринова[я] кислота; *2* — без мягчителя; *3* — олеиновая кислота; *4* — рубракс; *5* — вазелиново[е] масло; *6* — мазут; *7* — полидиен

аучуков друг с другом, также показало отсутствие каких-либо аноалий для смесей подобного рода.

Таким образом однотипные каучуки при смешении их друг с другом е обнаруживают основной особенности изменения свойств резин, полуенных из смесей бутадиен-стирольного каучука с бутадиеновым. Поскольку наблюденная аномалия не наблюдается для смесей однотипных аучуков, но ярко выражена в ряде случаев смешения полярного каучука с неполярными, то естественно предположить, что она связана взаимной растворимостью смешиваемых каучуков. Хорошая заимная растворимость привост к получению истинных расворов одного полимера в друм, что имеет своим следствие монотонное изменение ойств при изменении соотноения каучуков. В случае же раниченной взаимной растворимости полимеров смешанные инудительно на вальцах каучки вследствие исключительно сокой вязкости сырых смесей могут разделиться на две зы в макроскопических объех и разделяются на фазы шь в чрезвычайно малых ьемах. Получающаяся микроднородная сырая резиновая есь фиксируется в таком соянии при вулканизации. Особности строения таких микроднородных резин и проявются, по нашему мнению, в казанных выше аномалиях ойств. С этой точки зрения гко понять (как следствие однородного распределения пряжений и деформаций в добного рода микронеоднородх резинах) понижение сопровления разрыву, относительного удлинения при разрыве, выносливости и многократных деформациях и повышение упругих свойств.

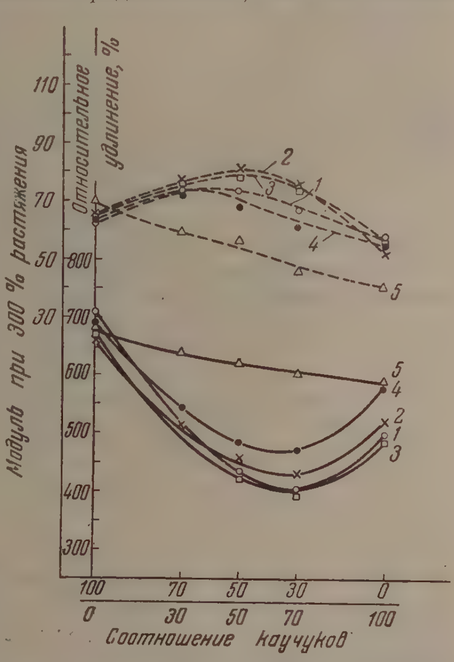


Рис. 6. Механические свойства комбинированных резин (смесь СКС-30 с различными бутадиеновыми каучуками и с СКС-10). *1* — СКБМ; *2* — ДБ-2; *3* — СКВ; *4* — СКБ; *5* — СКС-10. Сплошная линия — относительное удлинение; пунктир—модуль при 300%

Размеры неоднородностей должны быть очень малыми, вследствие чего кробласти различного состава (разные фазы) оказываются связанными жду собой в одно целое длинными цепными молекулами, проходящими ез несколько таких областей. Такова, повидимому, особенность смения двух ограниченно растворимых друг в друге полимеров.

На основании наших данных представляется необходимым сделать вод, что СКБ и СКС-30 при комбинировании их в одной резине дают кронеоднородную резину. Подробное рассмотрение этого неожиданого вывода на основе других физико-химических исследований будет о в следующих сообщениях *.

* Образование прочных связей между химическими группами различных молекул двух смешиваемых полимеров могло бы дать похожие на наблюденные нами аноии механических свойств. Однако это объяснение противоречит падению прочности омбинированных резин и не согласуется с поведением смесей растворов соответстущих полимеров. Кроме того, для рассматриваемых нами систем нет никаких ований для подобного рода предположений.

В заключение необходимо подчеркнуть, что даже хорошо взаимно растворимые полимеры могут быть приготовлены в виде неоднородной системы, если смешение проведено недостаточно тщательно, а ограниченно растворимые полимеры могут быть зафиксированы (например, вулканизацией в случае каучуков) в том или ином неравновесном состоянии сырой смеси. Поэтому можно ожидать, что при помощи специальных приемов, вероятно возможно создание или устранение наблюденных нами аномалий свойств комбинированных резин. Важным, с нашей точки зрения, является то, что такие комбинированные резины, изготовленные в условиях достижения термодинамического равновесия (в микрообластях), обнаруживают описанные выше особенности свойств, связанные с их взаимной растворимостью и цепным строением молекул. Это должно учитываться как при практическом использовании смесей полимеров, так и при теоретическом исследовании растворов полимера в полимере.

ВЫВОДЫ

1. Смешение каучуков (или любых аморфных полимеров) следует рассматривать как взаимное растворение двух жидких фаз, подчиняющееся термодинамическим закономерностям.

2. Изученные резины, изготовленные на основе комбинации различных каучуков, распадаются на две группы по характеру зависимости механических свойств от соотношения смешанных каучуков. Высказано предположение, что наблюденные аномалии свойств комбинированных резин из смеси СКС-30 с СКБ обусловлены микронеоднородным двухфазным строением таких резин.

3. Показано, что свойства комбинированных резин определяются в первую очередь поведением самих смешиваемых каучуков, а не вводимых в смесь ингредиентов.

4. Совместимость двух полимеров должна рассматриваться с двух точек зрения. Макроскопическая совместимость может быть достигнута практически всегда, если только полимер может быть переведен в текучее состояние. Совместимость в микрообластях, т. е. взаимная растворимость полимеров, определяется их термодинамическими свойствами и может не совпадать с макросовместимостью. Причиной расхождения макро- и микросовместимости является цепное строение молекул полимеров и связанная с этим большая вязкость полимеров при высокой подвижности малых участков гибких цепных молекул.

Институт шинной промышленности
Москва

Поступила
17. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
2. Н. Ф. Комская, Кандидатская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1952.
3. Г. В. Струминский, Кандидатская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1953.
4. Е. Е. Рылов и В. Л. Карпов, Журн. физ. химии, 27, 579, 1953.
5. Н. А. Резникова, А. Д. Зайончковский и С. С. Воюцкий, Коллоидн. журн., 15, 108, 1953.
6. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин и Р. А. Резникова, ДАН, 94, 1093, 1954.
7. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин и С. С. Воюцкий, ДАН, 95, 93, 1954.
8. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин и С. С. Воюцкий, Коллоидн. журн., 17, 3, 1955.
9. Г. Ш. Израелит, Механические испытания резины и каучука, Госхимиздат, Л.— М., 1949.

ЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ НЕНАСЫЩЕН-ІХ ГАЛОГЕНИДОВ ПО Э. Д. С. И ТЕМПЕРАТУРНОМУ КОЭФФИ-ИЕНТУ ХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ И ЦЕПЕЙ ДАНИЕЛЯ — ЯКОБИ

Б. Ф. Марков

Определение термодинамических констант ненасыщенных галогенидов э. д. с. химической цепи невозможно, так как для солей низшей пени окисления металла химическая цепь не может быть создана. пример, для двухлористого олова цепь $Sn|SnCl_2|Cl_2$ не реальна, так эта соль относительно хлорного электрода не является равновесной рмой. Однако имеется непрямой путь вычисления термодинамических нстант реакции $Sn + Cl_2 = SnCl_2$ по электрохимическим данным.

Если измерить э. д. с. и температурный коэффициент цепей $_I|Me_IX_2|X_2$, $E_I, \frac{dE_I}{dt}$ (химическая цепь), $Me_I|Me_IX_2|Me_{II}X_2|Me_{II}$, $E_{I,II}$ $\frac{dE_{I,II}}{dt}$ (цепь Даниеля — Якоби), то E_{II} и dE_{II}/dt интересующей нас гипо-ической цепи $Me_{II}|Me_{II}X_2|X_2$ будет равна сумме или разности соот-ствующих величин первой и второй цепи (в зависимости от того, кой металл более электроотрицателен):

$$E_{II} = E_I \pm E_{I,\,II} \text{ и } \frac{dE_{II}}{dt} = \frac{dE_I}{dt} \pm \frac{dE_{I,\,II}}{dt}.$$

кой прием нахождения E_{II} и dE_{II}/dt правомочен, если соблюдается называемое правило разности Лоренца: равенство э. д. с. цепи ниеля — Якоби разности э. д. с. соответствующих химических цепей [1].

Приведем несколько примеров вычисления термодинамических констант асыщенных галогенидов металлов этим путем.

I

Cl

д. с. цепи $Pb|PbCl_2|Cl_2$	600°	650°	
вольты	1,218	1,188	Наши измерения [2]
д. с. цепи — $Tl|TlCl|PbCl_2|Pb$ +	0,391	0,3982	Голуб [3]
д. с. цепи $Tl|TlCl|Cl_2$	1,609	1,5862	

$$\frac{d(\text{э. д. с.})}{dt} = -0{,}23 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/град.},$$

юда для 600°: $\Delta Z_{TlCl} = -37{,}1$ *ккал/г-моль*, $T\Delta S_{TlCl} = -4{,}63$ *ккал/г-моль* и $\Delta H_{TlCl} = -41{,}73$ *ккал/г-моль*.

II

д. с. цепи $Pb|PbCl_2|Cl_2$	500°	550°	600°	
вольты	1,278	1,248	1,218	Наши измерения [2]
д. с. цепи — $Tl|TlCl|PbCl_2|Pb$ +	0,365	0,383	0,404	Лоренц и Михаель [4]
д. с. цепи $Tl|TlCl|Cl_2$	1,643	1,631	1,622	

$$\frac{d(\text{э. д. с.})}{dt} = -0{,}21 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/град.},$$

юда для 600°: $\Delta Z_{TlCl} = -37{,}4$ *ккал/г-моль*.
$S_{TlCl} = -4{,}23$ *ккал/г-моль* и $\Delta H_{TlCl} = -41{,}63$ *ккал/г-моль*.

III

	600°	650°	
э. д. с. цепи $Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$ вольты	1,338	1,310	Лантратов и Алабышев [5]
э. д. с. цепи $- Tl \mid TlCl \mid CdCl_2 \mid Cd +$	0,304	0,315	Голуб [3]
э. д. с. цепи $Tl \mid TlCl \mid Cl_2$	1,642	1,625	

$$\frac{d\,(\text{э. д. с.})}{dt} = -0{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/град.},$$

отсюда для 600°: $\Delta Z_{TlCl} = -37{,}86$ *ккал/г-моль*, $T\Delta S_{TlCl} = -6{,}84$ *ккал/г-моль*, $\Delta H_{TlCl} = -44{,}7$ *ккал/г-моль*.

Для сопоставления вычислим ΔH_{TlCl} для 600° по термическим данным.

По справочнику [6] принято: $\Delta H^0_{TlCl} = -48{,}6$ *ккал/г-моль*,

$\Delta H_{\text{пл } TlCl} = 4{,}26$ *ккал/г-моль*,

$\Delta H_{\text{пер } Tl\,(\alpha \to \beta)} = 0{,}082$ *ккал/г-атом* и *г-моль*,

$\Delta H_{\text{пл } Tl} = 1{,}03$ *ккал/г-атом*.

Вычислено:

Изменение теплосодержания TlCl (от 18 до 600° С) = 11,92 *ккал*,

теплосодержание Tl при 600° = 4,98 *ккал*,

» $\frac{1}{2}\,Cl_2$ » 600° = 2,47 »

отсюда $\Delta H_{TlCl} = -48{,}6 + 11{,}92 - 4{,}98 - 2{,}47 = -44{,}13$ *ккал/г-моль*.

Как видим, оба метода вычисления ΔH_{TlCl} при 600° дают близко совпадающие величины.

I

$SnCl_2$

	500°	550°	600°	
э. д. с. цепи $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ вольты	1,278	1,248	1,218	Наши измерения [2]
э. д. с. цепи $- Pb \mid PbCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn +$	0,0536	0,0452	0,0358	Голуб [3]
э. д. с. цепи $Sn \mid SnCl_2 \mid Cl_2$	1,2244	1,2028	1,1822	

$$\frac{d\,(\text{э. д. с.})}{dt} = -0{,}42 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/град.},$$

отсюда вычисляем для 600°: $\Delta Z_{SnCl_2} = -54{,}52$ *ккал/г-моль*, $T\Delta S_{SnCl_2} = -16{,}91$ *ккал/г-моль*, $\Delta H_{SnCl_2} = -71{,}43$ *ккал/г-моль*.

II

	600°	
э. д. с. цепи $Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$ вольты	1,338	Лантратов и Алабышев [5]
э. д. с. цепи $- Cd \mid CdCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn +$	0,1575	Голуб [3]
э. д. с. цепи $Sn \mid SnCl_2 \mid Cl_2$	1,1805	

отсюда вычисляем для 600°: $\Delta Z_{SnCl_2} = -54{,}45$ *ккал/г-моль*.

Вычислить ΔH_{SnCl_2} для 600° по термическим данным не представляется возможным, так как неизвестна теплоемкость жидкого $SnCl_2$.

III

CuCl

	498°	550°	
э. д. с цепи $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ вольты	1,279	1,248	Наши измерения [2]
э. д. с. цепи $- Pb \mid PbCl_2 \mid CuCl \mid Cu +$	0,234	0,2195	Наши измерения
э. д. с. цепи $Cu \mid CuCl \mid Cl_2$	1,045	1,0285	

$$\frac{d\,(\text{э. д. с.})}{dt} = -0{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ вольт/град.},$$

отсюда вычисляем для 498°: $\Delta Z_{CuCl} = -24{,}09$ *ккал/г-моль*, $T\Delta S_{CuCl} = -5{,}69$ *ккал/г-моль* и $\Delta H_{CuCl} = -29{,}78$ *ккал/г-моль*.

Вычисляем ΔH_{CuCl} по термическим данным.

По справочнику [6] принято $\Delta H^{\circ}_{CuCl} = -32,7$ (среднее из восьми значений), $\Delta H_{пл\,CuCl} = 2,7$ *ккал*.

Вычислено:

Изменение теплосодержания CuCl

(от 18 до 498°C) = 10,05 *ккал*.

Теплосодержание Cu при 498° = 2,98 *ккал*,

» $\frac{1}{2}Cl_2$ » 498° = 2,03 »

отсюда ΔH_{CuCl} при 498° = —32,7+10,05—2,98—2,03 = —27,66 *ккал/г-моль*.

Совпадение ΔH_{CuCl} нужно признать удовлетворительным.

ВЫВОДЫ

Проведено вычисление термодинамических констант образования жидких TlCl, $SnCl_2$ и CuCl по э. д. с. и температурному коэффициенту химических цепей и цепей Даниеля — Якоби. По термическим данным рассчитаны тепловые эффекты образования TlCl и CuCl, которые удовлетворительно совпали с тепловыми эффектами, найденными по э. д. с.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
19. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Марков, Укр. хим. журн., **21**, 21, 1955.
2. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Журн. физ. химии, **28**, 1987, 1954.
3. L. Holub, F. Neubert, F. Sauerwald, Zs. Phys. Chem., **174**, 161, 1935.
4. R. Lorenz, F. Michael, Zs. phys. Chem., **137**, 1, 1928.
5. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, **26**, 263, 353, 1953.
6. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М., 1949.

ИЗУЧЕНИЕ СУБЛИМАЦИИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ И ПРИ ПОМОЩИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Ю. В. Корнев и Е. З. Винтайкин

Измерение давления пара над металлом и сплавом имеет большое теоретическое и практическое значение. Известно, что понимание некоторых свойств, а также некоторых процессов, происходящих в металлах и сплавах, невозможно без знания изменений парциальной молярной внутренней энергии и активности компонентов сплава в зависимости от состава и от температуры.

Все эти термодинамические величины могут быть получены из опытов по определению давления пара над металлом и сплавом.

В настоящей работе измерялось давление пара серебра над чистым серебром и сплавом Au—Ag с 30 ат. % серебра.

Анализ существующих методов измерения давления пара привел нас к заключению, что наиболее подходящим методом для определения парциального давления пара компонентов над твердыми растворами является предложенный Кнудсеном [1] метод измерения скорости истечения насыщенного пара через малое отверстие в высокий вакуум.

Д
Г
Б
В
А

Рис. 1. Схема метода Кнудсена. *А* — тигель; *Б* — вакуумное пространство; *В* — отверстие; *Г* — коллиматор; *Д* — мишень

На рис. 1 представлена схема метода Кнудсена, использованного в настоящей работе. В сосуде *А* находится исследуемый металл в равновесии со своим паром. Через малое отверстие *В* пар истекает в область высокого вакуума. Если истечение из отверстия является молекулярным, то по скорости истечения пара можно подсчитать его давление из соотношения

$$G = \frac{\sqrt{M}Sp}{\sqrt{2\pi RT}}, \quad (1)$$

где G — вес пара, вытекшего за единицу времени, p — давление пара в сосуде, M — молекулярный вес, S — площадь отверстия, T — абсолютная температура.

Скорость истечения в настоящей работе измерялась путем конденсации на мишень атомов ограниченной коллиматором части атомарного пучка и определения веса конденсата. Для определения веса конденсата использовался радиохимический метод. Более подробно эта методика описывается в статье одного из авторов [2].

Скорость истечения может быть измерена и другим способом, который также применялся в данной работе. Способ этот заключается в следующем. Если атомарный пучок, истекающий из эффузионного отверстия

одвергнуть бомбардировке электронами, то в пучке образуются ионы. чевидно, что скорость образования ионов связана со скоростью истечения, а, следовательно, и с давлением пара. Вытягивая при помощи электрического поля и собирая ионы на коллектор, можно измерить ионный ок, который пропорционален числу образовавшихся ионов за единицу ремени:

$$I = K\sqrt{TG} = Kp, \quad (2)$$

де I — ионный ток, K — коэффициент пропорциональности, зависящий т эффективного сечения ионизации.

Очевидно, этот метод применим для измерения давления пара, много ольшего, чем давление остаточных газов, из-за того, что ионный ток, бусловленный остаточными газами, может накладываться на измеряеый ток. Однако, применяя масс-спектрометрический метод, можно изежать этого вредного влияния остаточных газов или во всяком случае вести к минимуму. Более подробно этот метод будет описан ниже.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА СЕРЕБРА С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА

Схема прибора для измерения давления пара серебра в твердом состоянии предтавлена на рис. 2. Эффузионный тигель *24* был сделан из кобальта. Для того чтобы редотвратить взаимодействие серебра с материалом тигля в случае расплавления, себро помещалось в стаканчик из спектрально чистого графита. С целью обеспечить асыщение внутри эффузионного тигля серебро приготовлялось в виде опилок.

Эффузионное отверстие, имеющее диаметр 0,7 *мм*, обеспечивало условия молеулярного истечения. Конденсация производилась на танталовых мишенях *13* диаметом 20 *мм* и толщиной 0,1 *мм*; танталовые мишени для удобства вставлялись в алюмииевые обоймы. Тантал был выбран вследствие его высокой коррозионной стойкости аккомодационной способности. Температура измерялась платино-платинородиевой ермопарой, а э. д. с. термопары при помощи потенциометра ППТВ-1 с зеркальным альванометром высокой чувствительности. Градуировка термопары в рабочем полоении осуществлялась по точке плавления серебра. Нагрев эффузионного тигля осуществлялся индукционным способом высокочастотным генератором. Для регулировки емпературы была собрана схема на основе электронного регулятора типа ЦЛА. С целью увеличения чувствительности и точности регулировки датчик *26* этого регулягора помещался в поле индуктора так, чтобы изменения мощности на индукторе, в перую очередь сказывались на датчике. При помощи такого устройства была достигута точность регулирования $\pm 1°$ С. Прибор был собран на базе высокочастотной печи IМВ-3М. Небольшие усовершенствования вакуумной части позволили получить вакуум порядка $5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст., что вполне удовлетворяло требованиям к условиям ксперимента.

Таблица 1

Давление пара чистого серебра (99,99%) в интервале от 721 до 956 °С

Температура, °К	Давление пара *мм* рт. ст.
994	$3,32 \cdot 10^{-6}$
1033	$1,05 \cdot 10^{-5}$
1044	$1,53 \cdot 10^{-5}$
1102	$8,84 \cdot 10^{-5}$
1134	$2,08 \cdot 10^{-4}$
1184	$8,28 \cdot 10^{-4}$
1204	$1,21 \cdot 10^{-3}$
1229	$2,32 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Парциальное давление пара серебра над сплавом Au — Ag (30 ат. % Ag) в интервале от 747 до 880 °С

Температура, °К	Давление пара *мм* рт. ст.	Температура, °К	Давление пара *мм* рт. ст.
1020	$1,16 \cdot 10^{-6}$	1097	$1,13 \cdot 10^{-5}$
1049	$3,12 \cdot 10^{-6}$	1098	$1,29 \cdot 10^{-5}$
1050	$2,62 \cdot 10^{-6}$	1122	$2,80 \cdot 10^{-5}$
1051	$2,84 \cdot 10^{-6}$	1129	$3,01 \cdot 10^{-5}$
1090	$9,27 \cdot 10^{-6}$	1153	$5,74 \cdot 10^{-5}$
1090	$9,27 \cdot 10^{-6}$		

Определение веса конденсата производилось радиохимическим методом при пощи радиоактивного серебра Ag^{110}. Для этого были приготовлены эталонные мишени известным содержанием серебра. Активность мишеней измерялась по β-излучению

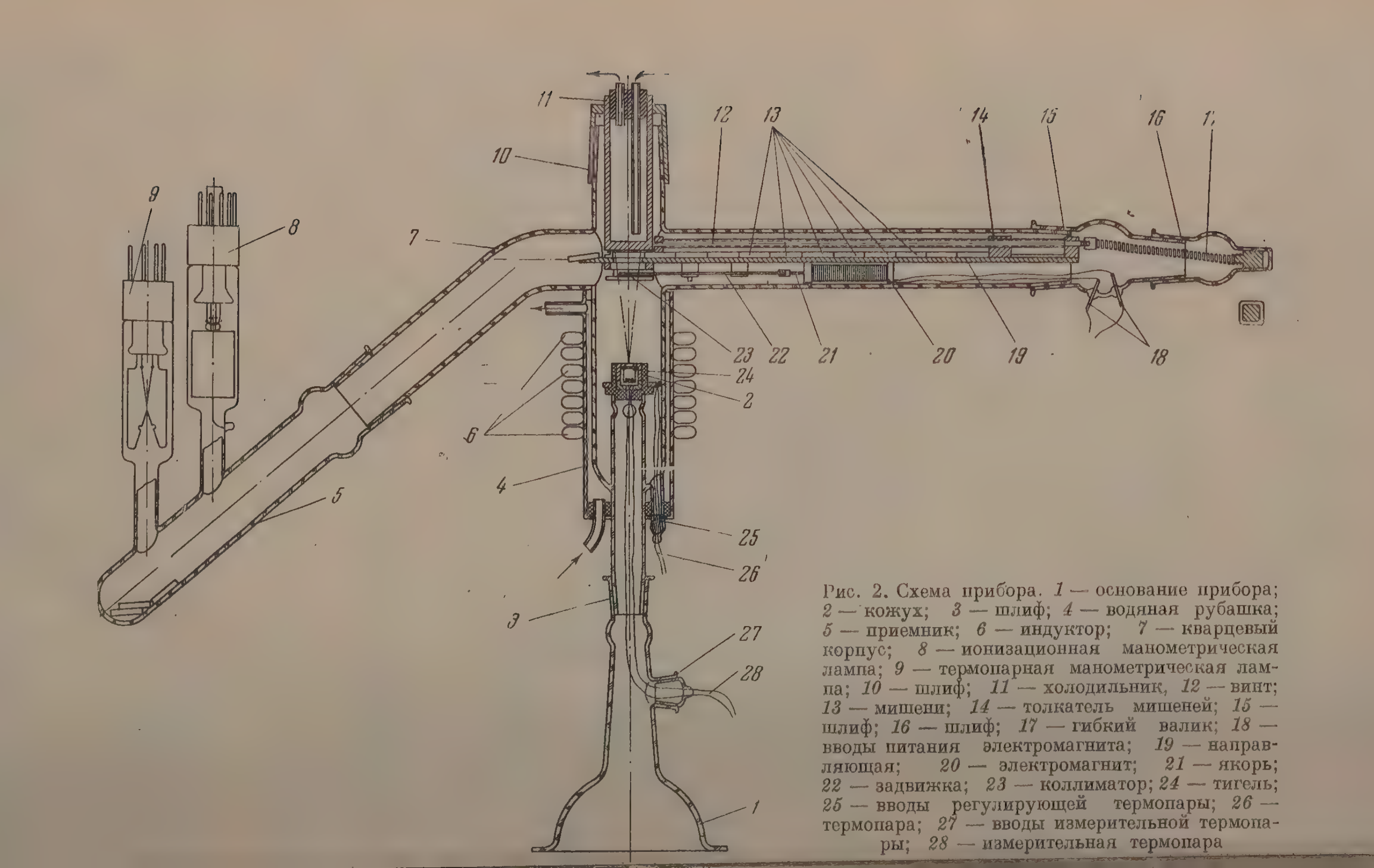
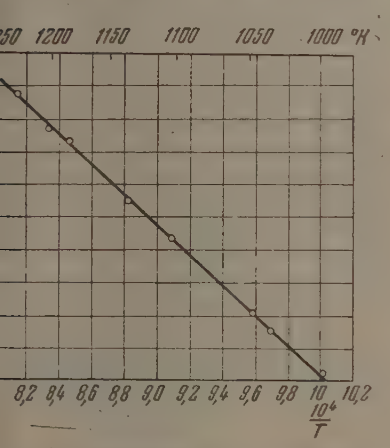


Рис. 2. Схема прибора. *1* — основание прибора; *2* — кожух; *3* — шлиф; *4* — водяная рубашка; *5* — приемник; *6* — индуктор; *7* — кварцевый корпус; *8* — ионизационная манометрическая лампа; *9* — термопарная манометрическая лампа; *10* — шлиф; *11* — холодильник, *12* — винт; *13* — мишени; *14* — толкатель мишеней; *15* — шлиф; *16* — шлиф; *17* — гибкий валик; *18* — вводы питания электромагнита; *19* — направляющая; *20* — электромагнит; *21* — якорь; *22* — задвижка; *23* — коллиматор; *24* — тигель; *25* — вводы регулирующей термопары; *26* — термопара; *27* — вводы измерительной термопары; *28* — измерительная термопара

довым счетчиком. Отверстие тигля фотографировалось и измерялось до и после та. Истинную площадь отверстия находили, учитывая термическое расширение. вление пара подсчитывалось по формуле:

$$p = \frac{c_{\text{миш}}}{c_{\text{эт}}} \frac{g}{atw} \frac{r_{\text{к}}^2 + l^2}{r_{\text{к}}^2} \sqrt{\frac{110}{107,88}} \sqrt{\frac{2\pi RT}{107,88}}, \quad (3)$$

$c_{\text{миш}}$ — активность напыленной мишени; $c_{\text{эт}}$ — активность эталонной мишени, - количество серебра, осажденного на эталонной мишени (граммы), a — площадь ерстия ($см^2$); t — время экспозиции (секунды); w — фактор вероятности, учитыющий толщину отверстия; $r_{\text{к}}$ — радиус эффузионного отверстия (*см*); l — расстоя- от отверстия до коллиматора (*см*). Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2.



с. 3. Температурная зависимость авления пара над чистым серебром

Рис. 4. Температурная зависимость давления пара над сплавом Au—Ag (30 ат. % Ag)

Из полученных данных методом наименьших квадратов были найны уравнения температурной зависимости давления пара над чистым ребром:

$$\lg p = -\frac{68100}{2,303\,RT} + 9,465, \quad (4)$$

д сплавом Au—Ag (30 ат. % Ag):

$$\lg p = -\frac{69800}{2,303\,RT} + 8,993 \quad (5)$$

рафики температурной зависимости давления пара серебра над чистым ребром и сплавом представлены на рис. 3 и 4 (на оси ординат — $\lg p$).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Сущность масс-спектрометрического метода заключается в следующем. звестно, что интенсивность линий масс-спектра какого-либо вещества ропорциональна его парциальному давлению в области ионизации:

$$I = Kp, \quad (6)$$

е I — интенсивность линии (ионный ток); K — коэффициент, зависяий от эффективного сечения ионизации и от геометрии прибора.

Масс-спектрометрический метод поясняет схема опыта, приведенная а рис. 5. Исследуемый металл помещается в тигле *1*, который нагре-

вается вольфрамовой спиралью 2. Находящийся над металлом насыщен-ный пар через эффузионное отверстие 3 истекает в ионизационную коро-бочку 4 атомарным потоком. В ионизационной коробочке атомарный по-ток подвергается бомбардировке электронами, эмиттированными като-дом 5. Образовавшиеся в результате электронного удара ионы формиру-ются в ионный луч вытягивающей линзой 6 и ускоряющей линзой -коллиматором 7. Ионный луч попадает в магнитное поле, где он разла-гается на составляющие в зависимо-сти от массы ионов. Подбирая напря-женность магнитного поля, можн-направить на коллектор ионный лу-определенной массы и измерить ег-ток. Следует отметить, что мас-спектрометрический способ позво-ляет выделить ток, соответствующи-определенной массе ионов, из сум-марного ионного тока, в которо-доля тока от остаточных газов имее-существенную величину. Для изм-рения давления пара, много бол-шего, чем давление остаточных г-зов, можно обойтись и без помощ-масс-спектрометра [3], так как -этом случае основную долю буд-составлять ионный ток образца.

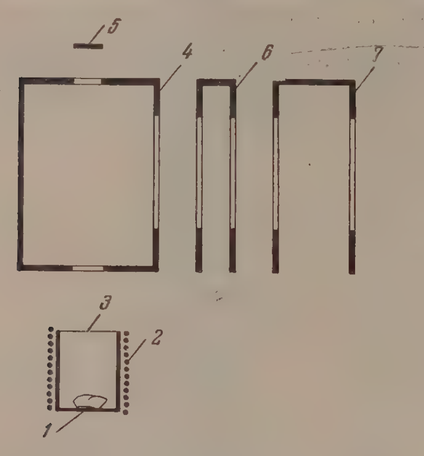


Рис. 5. Схема масс-спектрометрического метода

Необходимо отметить, что изм-рять этим методом абсолютную вел-чину упругости пара затруднительно, так как определение коэффициент-K связано со сложными и не совсем надежными расчетами. Однако д-определения таких термодинамических величин, как теплота сублимации, а также термодинамических активностей компонентов в сплаве, знания величины коэффициента a не требуется, необходимо лишь, чтобы его величина была постоянной во время опыта.

В настоящей работе для определения теплоты сублимации чистого серебра применялся отечественный масс-спектрометр типа МС-2.

Режим работы прибора был следующим: ионизирующее напряжение 30 V, ток эмиссии катода — 2 mA, ускоряющее напряжение — 2000 V, давление в области источника ионов 10^{-6}, в области анализатора — 10^{-7} *мм* рт. ст. Ионный источник прибора был дополнен специальным эффузионным тиглем и термопарой. Тигель, чертеж которого приведен на рис. 6, был сделан из тантала. Эффузионное отверстие имело диаметр 0,2 *мм* и получалось путем прокалывания двадцатимикронной танталовой фольги и сошлифовывания образовавшегося выступа. Фольга приваривалась к крышке тигля. Температура тигля измерялась при помощи платино-платинородиевой термопары. Электродвижущая сила термопары измерялась потенциометром типа ПП. Температура тигля поддерживалась постоянной в пределах $\pm 2°$ С.

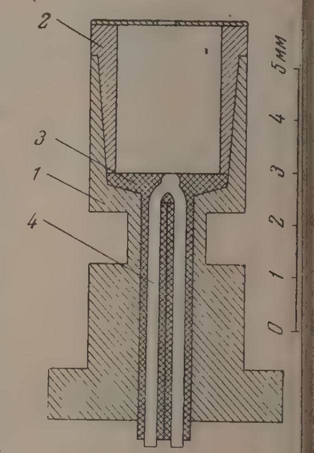


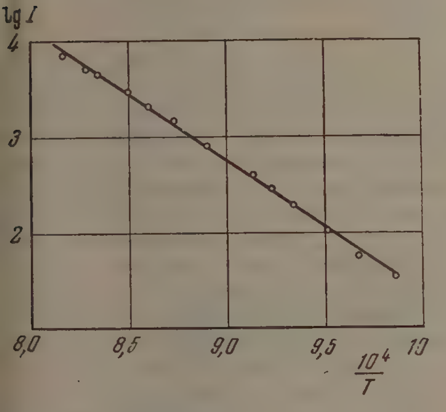
Рис. 6. Тигель. 1 — осн-вание; 2 — крышка; 3 -керамика; 4 — термопар-

В опытах снималась температурная зависимость интенсивности лини-серебра, соответствующих массе как 107, так и 109. Для того чтобы уб-диться, что линии вакуумного фона измерениям не мешают, во все-температурном интервале измерялся изотопный состав, который всю-совпадал с табличным.

Была сделана попытка обнаружить многоатомные комплексы в пар-

ребра. В интервале до 600 массовых единиц (комплекс из шести атомов) иний, отвечающих многоатомным образованиям, не было обнаружено.

Всего было сделано шесть опытов по определению теплоты сублимации истого серебра (99,99%). Для иллюстрации приведена табл. 3, в которой ведены результаты одного из опытов и график в полулогарифмических оординатах на рис. 7, вычерченный по данным этой таблицы.



ис. 7. Температурная зависимость давле- ия пара, полученная масс-спектрометрическим методом

Таблица 3

Температура °K	Интенсивность линии I, mV	$10^4/T$	lg I
1014	35	9,86	1,54
1033	59	9,68	1,77
1051	110	9,52	2,04
1071	195	9,34	2,29
1084	290	9,23	2,46
1094	390	9,14	2,59
1122	790	8,91	2,90
1144	1400	8,74	3,15
1161	2150	8,61	3,33
1177	2900	8,50	3,46
1198	4500	8,35	3,65
1207	5100	8,29	3,71
1223	6900	8,18	3,84

Теплота сублимации вычислялась по данным каждого опыта. Средняя из шести измерений величина теплоты сублимации составляла величину 68 *ккал/г-ат*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В последнее время было выполнено несколько работ по определению авления пара чистого серебра [4, 5]. По данным работы [5], в которой рименялся также метод Кнудсена с определением скорости истечения пособом взвешивания, уравнение для температурной зависимости давения пара имеет вид:

$$\lg p = 9{,}003 - \frac{65460}{2{,}303\,RT}, \quad 1133 < T < 1223.$$

Полученная нами температурная зависимость давления пара имеет ид:

$$\lg p = 9{,}465 - \frac{68100}{2{,}303\,RT}, \quad 994 < T < 1229.$$

Отличительной особенностью наших измерений является определение еплоты сублимации серебра в более широком температурном интервале ри помощи двух методов. Оба метода — эффузионный с применением адиоактивных изотопов и масс-спектрометрический — дали для теплоты ублимации совпадающее значение, равное 68 *ккал/г-ат*.

Примененный в работе радиохимический способ оценки веса кондената имеет бóльшую чувствительность по сравнению с методом взвешиания, использованного в работе [5]. Минимальное давление пара серера, измеренное в нашей работе, было равно 10^{-6} *мм* рт. ст., в то время ак в работе [5] эта величина была выше 10^{-4} *мм* рт. ст.

Необходимо отметить, что величина давления пара 10^{-6} *мм* рт. ст. е является пределом чувствительности метода, так как имеются возможости увеличить удельную активность образца.

Применение радиоактивных изотопов значительно расширяет возмо ности метода Кнудсена. Использование радиоактивных изотопов д возможность определять теплоту сублимации в случае чистых метал и термодинамические активности компонентов в случае сплавов, не н числяя абсолютной величины давления пара, а измеряя в первом слу лишь радиоактивность конденсационной мишени в зависимости от тем ратуры и во втором — сравнивая радиоактивность мишеней для чист металла и сплава при постоянной температуре.

Примененный в работе масс-спектрометрический метод расширил в можности изучения процесса сублимации металлов. Во всех работах пр полагалось, что металлы испаряются в виде отдельных атомов. Исследо нию этого вопроса посвящена работа [6], в которой при помощи ма спектрометра изучалось испарение германия, олова и свинца. В эт работе было установлено, что все исследуемые металлы испаряются только в виде атомов, но и в виде многоатомных образований. У герман наблюдались комплексы, состоящие из нескольких, вплоть до семи, а мов, у олова — до пяти, у свинца — до двух. Такое молекулярное ис рение наиболее сильно выражено у германия; авторы считают, что 2(жидкого германия испаряется в молекулярной форме.

В нашей работе не было обнаружено многоатомных комплексов сереб В более ранних работах в опытах с цинком и кадмием были также попыт обнаружить такие многоатомные образования. Однако было установле что цинк и кадмий сублимируют только в виде атомов.

ВЫВОДЫ

1. Теплота сублимации серебра в температурном интервале от ~72(до точки плавления практически не зависит от температуры. Наибо вероятное значение теплоты сублимации чистого серебра (99,99%) в эт интервале температур равно 68 *ккал/г-ат.*

2. Сублимация серебра происходит в виде одноатомного пара.

3. Эффузионный метод применим для измерения термодинамическ характеристик твердых растворов.

Институт металловедения и физики металлов
Москва

Поступила
22. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Knudsen, The Kinetic Theory of Gases, London, 1934.
2. Ю. В. Корнев и В. Н. Голубкин, Металловедение и физика металлов вып. 2, 286, 1955.
3. J. B. Taylor a. I. Langmuir, Phys. Rev., 51, 753, 1937.
4. H. M. Schadel a. C. E. Birchenall, Journ. of Metals, 188, 1134, 19
5. C. L. McCabe a. C. E. Birchenall, Journ. of Metals, 5, 707, 1953.
6. R. E. Honig, Journ. Chem. Phys., 21, 371, 1953.

О ПАРАХОРЕ КАК КРИТЕРИИ СТРОЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ

А. Е. Луцкий

Значения макрофизических свойств (y), как и значения величин, характеризующих те или иные соотношения между ними (y'), широко применяются для суждения о строении и состоянии составляющих тело микрочастиц [1]. При этом, однако, не учитывается то обстоятельство, что свойства макротел связаны с составом и строением микрочастиц лишь посредством независимых свойств последних: их массу (m), размер ($V_м$), форму (ϕ), поляризуемость (α), дипольный момент (μ), заряд (e) [2]. Именно поэтому судить о строении и состоянии микрочастиц по значениям y и y' возможно лишь при условии, если известны их зависимости от каждого из свойств микрочастиц в отдельности и последних от их состава и строения. Всякий другой путь нельзя считать физически обоснованным; он неизбежно должен приводить к ошибочным или произвольным выводам, так или иначе приспосабливаемым к уже известным из других данных заключениям о строении и состоянии микрочастиц. Эти соображения можно иллюстрировать на примере такой величины как парахор

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{D-d} = \frac{N\gamma^{1/4}}{n_ж - n_п} \qquad (1)$$

или для $T < T_{кр}$:

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{D} = \frac{N\gamma^{1/4}}{n_ж}. \qquad (2)^*$$

При применении P для суждения о строении и состоянии молекул исходят из предположения о его достаточно строгой аддитивности и неизменности с температурой [3—5], а также из того, что P является мерилом молярного объема жидкости ($V = M/D$) и отсюда объема самих молекул и отдельных их атомов [6—8].

Однако значения любых y и y' принципиально не могут быть достаточно строго аддитивными. Это следует из того, что изменение свойств молекулы с введением в нее того или иного атома x или с наличием в ней той или иной структурной особенности не является однозначной функцией лишь природы x или данной структурной характеристики. Оно зависит от валентного состояния x, природы атомов z, с которыми связывается в молекуле атом x, от типа и порядка связи между x и z и от природы атомов, участвующих в образовании данной структурной особенности. В результате расчленение значений y или y' на отдельные атомарные и структурные константы должно привести к весьма грубой аддитивной схеме. Расчленение же на отдельные групповые константы A_i должно дать аддитивную схему с почти бесконечным числом значений A_i. Однако и такого рода расчленение y и y' не может привести

* M — молекулярный вес, γ — поверхностное натяжение, D и $n_ж$, d и $n_п$ — соответственно плотность и число молекул в единице объема жидкости и пара, T — температура, $T_{кр}$ — критическая температура, N — число Авогадро.

к достаточно строгой их аддитивности, поскольку сами A_i вследствие вза-имного влияния непосредственно и посредственно связанных групп и ато-мов не являются не зависимыми друг от друга. Это изменение значени A_i пытаются учесть введением в аддитивные схемы тех или иных попра-вок на взаимодействие B_i [9—10], считая, что

$$y(y') = \sum_i a_i \bar{A}_i + \sum_i b_i \bar{B}_i \quad (3)$$

(где a_i и b_i — число соответственно A_i и B_i). Однако при этом снова пр небрегают тем обстоятельством, что и B_i, поскольку эффект того или ино взаимодействия зависит от остальной части молекулы, по самой свое природе не может быть константой. В результате в любых аддитивны схемах неизбежно пользуются средними значениями A_i и B_i и значени y или y' может быть представлено лишь в виде:

$$y(y') = \sum_i a_i \bar{A}_i + \sum_i b_i \bar{B}_i \pm K, \quad (4)$$

где K — поправка, связанная с принципиальной невозможностью стро-гой аддитивности y или y'. При этом абсолютное значение K может быт сколь угодно малым, если ограничиться применением предложенных зна-чений $\bar{A}_i$ и $\bar{B}_i$ лишь к роду и числу соединений, использованных при и выводе, и сколь угодно великим при приложении этих значений $\bar{A}_i$ и $\bar{B}$ к большему числу соединений учтенных типов или к иным типам соеди-нений.

Этим и объясняется невозможность достижения ни в одной из предло-женных схем сколько-нибудь строгой аддитивности значения P. В аддитив-ных схемах из атомарных и структурных констант значения последни оказались заметно изменяющимися с расширением числа [8,11] и типа [12 соединений, учитываемых при их выводе, с изменением валентного состоя-ния соответствующих атомов [13], с природой атомов, участвующих в обра-зовании той или иной структурной особенности молекулы [14,15]. Наблю-даемое значение P даже для соединений, учтенных при выводе атомарны и структурных констант, дает в случае 35—45% этих соединений отклоне-ние от аддитивного значения более чем на 0,5%; при выходе же за предел учтенного числа соединений отклонение более 1% дают 15—20% все рассмотренных тел [8,11]. Подвержены существенному изменению групповые константы A_i [16—21]. Так, значения A_i для CH_2, C=O или C=C групп закономерно и довольно значительно изменяются от одног гомологического ряда к другому, а также внутри того же ряда в зависимо-сти от длины углеводородной цепи. Это же установлено и для A_i таки групп, как N—OH, (C)CH_2—NH_2, (C)CH_2OH и др.; и значения A_i дл больших структурных единиц оказались далекими от постоянства.

В случае P аддитивность нарушается еще и тем, что эта величин вовсе не является неизменной с температурой. При условии неизменност P с T из зависимостей (1) и (2) следовало бы, что

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dT} = \frac{4}{\Delta n}\frac{d(\Delta n)}{dT} \text{ или } K_\gamma = 4K_{\Delta n}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dT} = \frac{4}{D}\frac{dD}{dT} \text{ или } K_\gamma = 4K_D, \quad (6)$$

где $\Delta n = n_ж - n_п$, а K_γ, $K_{\Delta n}$ и K_D — относительные термические коэф-фициенты соответственно γ, Δn и D. Статистические соображения указы-вают на возможность применения зависимости (5) лишь вблизи $T_{кр}$. Применимость же зависимостей (5) и (6) и при $T \ll T_{кр}$ объясняют слу-чайной компенсацией противоположно действующих факторов [22—23

Таблица 1*

Значения P замещенных фенола и анизола

Соединения	P		Литературные значения		K_γ/K_D (131—184°)
	131 °C	184 °C	131 °C	191 °C	
о-C_6H_4 (OH) NO_2	276,9	276,6	275,0	—	4,08
м-C_6H_4 (OH) NO_2	282,4	286,0	—	286,3	2,85
п-C_6H_4 (OH) NO_2	285,4	288,8	285,5	289,9	2,76
о-C_6H_4 (OCH_3) NO_2	321,6	324,5	321,1 (25°)	323,2 (57°)	3,31
м-C_6H_4 (OCH_3) NO_2	321,6	324,7	—	—	3,26
п-C_6H_4 (OCH_3) NO_2	322,0	324,9	321,7 (68°)	323 (95°)	3,31
о-C_6H_4 (OH) $COCH_3$	310,6	313,6	308,2	—	3,32
м-C_6H_4 (OH) $COCH_3$	311,6	315,7	—	—	2,76
п-C_6H_4 (OH) $COCH_3$	312,6	316,2	313,5	316,9	2,92
м-C_6H_4 $(OCH)_3$ $COCH_3$	350,2	355,2	—	—	3,04
п-C_6H_4 (OCH_3) $COCH_3$	349,9	352,5	—	—	3,61
о-C_6H_4 (OH) CH_3	257,4	259,4 (172°)	258,8 (14°)	—	3,26 (131—172°)
м-C_6H_4 (OH) CH_3	259,9	261,7 (172°)	261 (14°)	—	3,32 (131—172°)
п-C_6H_4 (OH) CH_3	260,9	262,6 (172°)	260 (14°)	—	3,34 (131—172°)
о-C_6H_4 (OCH_3) CH_3	299,2	303,2 (172°)	—	—	3,08 (131—172°)
м-C_6H_4 (OCH_3) CH_3	303,3	303,8 (172°)	—	—	3,83 (131—172°)
п-C_6H_4 (OCH_3) CH_3	303,3	304,5 (172°)	—	—	3,64 (131—172°)

* Для расчета P по уравнению (2) были использованы измеренные значения D и γ при 131 и 184° (172°) С [2, 28].

В действительности подчинение и притом лишь приближенное указанным зависимостям имеет место лишь у сравнительно небольшого числа соединений. Это следует и из приведенных в табл. 1 данных для P ряда двузамещенных бензола при $T \ll T_{кр}$, для которых $K_\gamma = (3{,}4 \pm 0{,}7)\, K_D$. Это соотношение находится в согласии с давно известным фактом, что истинная связь между γ и Δn выражается зависимостью: $\gamma^{1/m} = \mathrm{const}\,(\Delta n)$, где m колеблется у различных тел от 3,1 до 4,8 [24—25]. В результате значение P, рассчитанное по (1) или (2), не может не изменяться с температурой [26—27] и зависимость (4) для P имеет следующий вид:

$$P = \sum_i a_i \bar{A}_i + \sum_i b_i \bar{B}_i \pm K(T), \qquad (7)$$

где поправка K является функцией от T, причем абсолютное ее значение может расти или уменьшаться с ростом T в зависимости от выбранных в аддитивной схеме значений $\bar{A}_i$ и $\bar{B}_i$.

Неоднократно подчеркивалось [29—31], что P не является мерилом V, тем более он не является мерилом размера самих молекул и образующих их атомов. Между тем все конкретные структурные выводы из P или $\Delta P = P_{набл} - P_{адд}$ основаны на предположении, что его изменение симбатно с изменением размера молекул и атомов. В действительности P представляет собой лишь одну из многочисленных возможных величин типа y'. Он характеризует произведение соответствующих значений двух макрофизических свойств того же тела (2) или частное значений такого рода свойств двух фаз того же тела, находящихся в равновесии друг с другом (1) [32]. Если учесть теоретически обоснованные зависимости для

$$\gamma \doteq \frac{\mathrm{const}\,(T_{кр} - T)}{V^{2/3}} \; [33—34],$$

$$V = \frac{NcV_м}{\left(1 - \frac{RT}{\Delta E}\right)^3} \; [28],$$

получим при

$$T_{\text{кр}} = \frac{4}{3}\frac{|U_0|}{k} \text{ и } \Delta E = 0{,}678\, cN\,|U_0| - RT \text{ [35]}$$

следующее выражение для P:

$$P = \frac{[NcV_{\text{м}}]^{5/4}\left[\text{const}\left(\frac{4}{3}\frac{|U_0|}{k} - T\right)\right]^{1/4}}{\left[1 - \frac{RT}{0{,}678\, Nc\,|U_0| - RT}\right]^{5/2}}, \quad (\text{?})$$

где k — постоянная Больцмана, R — газовая постоянная, c — число со-седей данной молекулы, $|U_0|$ — потенциальная энергия взаимодействи пары молекул, ΔE — энергия испарения жидкости.

Очевидно, P является функцией не только размера, но и α и μ (чере $|U_0|$), а также ϕ (через c) молекул. Зависимость P и от сил сцепления и следовательно, и от α, μ и ϕ молекул нашла свое отражение и в попытка связать P с постоянными ван-дер-Ваальса [36] или с конфигурационны интегралом для жидкостей [22, 23, 33, 34, 37]. Эта зависимость P почт от всех свойств молекул обусловливает некоторую неопределенность те выводов, которые делаются из P или ΔP относительно конкретных изме-нений в строении молекул — их изгибании, контракции, экспансии

Подчинение P зависимостям (7) и (8) приводит к тому, что предпола-гаемые по его значениям структурные особенности молекул часто противо-речат выводам из данных для свойств самих молекул, непосредственно от-ражающих их строение и состав. Так, приписываемое муравьиной кислот по данным для P строение противоречит результатам рентгенографиче-ского анализа [38,39]; то же имеет место в отношении радикалов N_3 N_2 [40, 41]. Известная произвольность имеет место особенно при сужде-нии по P или ΔP о тонком строении молекул: типе и порядке связ атомов, степени сопряжения групп и др. Связано это с тем, что предпола-гаемые значения ΔP для такого рода структурных изменений часто срав-нимы по размеру с обычными значениями K в (7). Так, вывод из P о за-трудненности сопряжения функциональных групп в молекуле ортонитро-хлорбензолов не согласуется с данными для их дипольных моментов [42]. Более того, различные аддитивные схемы P приводят в ряде случаев к со-вершенно отличным выводам о конкретном строении молекул. Это имее место в отношении как типа связи атомов, так и в отношении харак-тера сопряжения групп в молекуле. Пользуясь иной аддитивной схемо для P, предполагают для указанных выше радикалов N_3 и N_2 уже линей-ное, а не циклическое строение, однако при этом вынуждены отрицат наличие в молекуле эффекта сопряжения групп и принимать существова-ние пятивалентного азота [13, 43]. В некоторых случаях в зависимост от того, для какой температуры взято значение P, наблюдаемое для сравне-ния с P аддитивным, можно сделать различные выводы о тонком строени молекул [26].

Критериями ассоциации молекул по данным для P считают подчине-ние только ассоциированных тел зависимости типа (7) с лишь отрицатель-ным знаком для K (декремент парахора) и уменьшением его абсолютног значения с ростом T (рост P с T) вследствие разрушения ассоциированны комплексов. Поскольку все тела, а не только ассоциированные, подчиняют-ся зависимости (7), естественно, что указанные критерии состояния молекул в жидкости не могут быть однозначными. Подчинение всех тел зависимо-сти (8) также предполагает, что P должно у всех тел расти с темпера-турой.

В результате указанные критерии ассоциации молекул по данным для P должны во многих случаях приводить к выводам, противоречащим та-ковым из действительных критериев состояния молекул, а именно выво-

ам из закономерностей изменения макрофизических свойств *y* с изменением свойств микрочастиц. Действительно, по парахорным критериям следовало бы признать отсутствие ассоциации у некоторых низших жирных кислот, некоторых гликолей, м- и п-замещенных фенола и даже у воды при 0° С ([16, 44—46]; наоборот, по этим же критериям следовало бы считать ассоциированными такие нормальные жидкости, как жирные амины имины [47], крезилметиловые эфиры.

Таблица 2 [48—51]

$\Delta P/\Delta T$ ассоциированных и нормальных жидкостей

Ассоциированные соединения	$t_1—t_2$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$	Нормальные соединения	$t_1—t_2$	$\frac{\Delta P}{\Delta T}$
H_3COOH	0—280	+0,021	$CH_3COC_2H_5$	24—50	+0,015
$C_6H_{13}OH$	5—145	+0,033	$(C_5H_{11})_2CO$	24—50	+0,043
$_5H_5OH$	50—150	+0,025	$C_2H_5ONO_2$	30—60	+0,053
		+0,011			
F	—80—+195	+0,016	C_6H_5SH	17—76	+0,046
-C_6H_4(CHO) OH	130—191	+0,006	$(CH_3CO)_2O$	15—50	+0,034
$_6H_5NH_2$	50—150	+0,014	$(C_2H_5)_2SO_4$	40—130	+0,061
			п-$C_6H_4(OCH_3)CH_3$	131—172	+0,029

Как следует из табл. 2, у многих нормальных тел имеет место значительный рост *P* с температурой, превосходящий в ряде случаев таковой у ссоциированных тел; по некоторым данным, наоборот, у явно ассоциированных тел значение *P* лишь весьма незначительно изменяется в широком интервале температуры [52, 53].

ВЫВОДЫ

1. Значения макрофизических свойств могут быть использованы для уждения о строении микрочастиц лишь при условии, если известны, одной стороны, их зависимости от свойств последних, с другой,— зависимости свойств микрочастиц от их состава и строения.

2. Аддитивные схемы значений макрофизических свойств или величин, арактеризующих те или иные соотношения между значениями макрофизических свойств (в том числе и парахора), не могут дать физически обоснованных и однозначных критериев строения и состояния молекул.

3. Приведены значения парахора для ряда замещенных фенола и анизола.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
22. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Креман, М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, ГОНТИ, М., 1939, главы III, XV и XVI.
2. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1162, 1955; 30, 396, 1956.
3. T. Gibling, Journ. Chem. Soc., 299, 1941.
4. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Изд-во АН СССР, 1946, стр. 293.
5. М. Воронков, Журн. физ. химии, 23, 1311, 1949.
6. S. Sugden, The Parachor and Valency, L., 1930, стр. 30—32; Nature, 125, 778, 1930.
7. Н. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 220—222.
8. T. Gibling, Journ. Chem. Soc., 236, 1946.
9. J. Platt, Journ. Chem. Phys., 15, 419, 1947.
10. H. Bernstein, Journ. Chem. Phys., 20, 263, 1952.
11. S. Mumford a. J. Phillips, Journ. Chem. Soc., 75, 1950.
12. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1825, 1833, 1948.

13. R. Samuel, Journ. Chem. Phys., **12**, 167, 1944.
14. L. Bhagwat, Journ. Indian Chem. Soc., **22**, 52, 1945.
15. G. Jeffery a. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 658, 1948.
16. C. Buehler, T. Gardner a. M. Clements, Journ. Org. Chem., **2**, 1 1933.
17. D. Cowan, G. Jeffery, A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 171, 1940.
18. K. Owen, O. Quayle, W. Clegg, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 1294, 19
19. L. Bhagwat a. G. Bakore, Journ. Indian Chem. Soc., **25**, 175, 1948.
20. T. Johnston a. O. Quayle, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**. 479, 1948.
21. A. Vogel, W. Creswell, G. Jeffery a. J. Leicester, Journ. Che Soc., 514, 1952.
22. R. Fowler, Proc. Roy Soc., A **159**, 229, 1937.
23. J. Hirschfelder, Ch. Curtiss, R. Bird, Molecular Theory of Gases a Liquids, N. Y., 1954, стр. 356.
24. A. Ferguson, S. Kennedy, Trans. Farad. Soc., **32**, 1474, 1936.
25. M. Telang, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 1898, 1949.
26. T. Gardner, Journ. Chem. Phys., **13**, 25, 1945.
27. П. П. Пугачевич, ЖЭТФ, **17**, 648, 1947.
28. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 28, 264, 1954; Диссертация, Харьковск химико-технологический институт, М., 1949, стр. 79, 255.
29. A. Ferguson, Nature, **125**, 597, 1930.
30. V. Desreux, Bull. Belg., **44**, 249, 1935.
31. M. Telang, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 1883, 1949.
32. В. К. Марков, ДАН, 85, 1321, 1952.
33. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, М 1945, стр. 294
34. J. Lennard-Jones, J. Corner, Trans. Farad. Soc., **36**, 1156, 1940.
35. С. Глесстон, Теоретическая химия, ИИЛ, М., 1950, стр. 567, 572.
36. A. Aten, Rec., **54**, 666, 1935.
37. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИ М., 1949, стр. 381.
38. S. Ray, Journ. Indian Chem. Soc., **13**, 484, 1936.
39. F. Holtzberg, B. Post a. J. Fankuchen, Acta Cryst., **6**, 127, 19
40. С. Глесстон, Усп. физ. химии, 88, 1936.
41. P. Allen a. L. Sutton, Acta Cryst., **3**, 46, 1950.
42. G. Thomson, Journ. Chem. Soc., 404, 1944.
43. L. Bhagwat, Journ. Indian Chem. Soc., **27**, 283, 1950.
44. N. Sidgwick a. N. Bayliss, Journ. Chem. Soc., 2027, 1930.
45. I. Hallacher, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 2514, 1937.
46. A. Burawoy a. J. Markowitsch-Burawoy, Journ. Chem. Soc., 3 1936.
47. T. Gibling, Journ. Chem. Soc., 149, 1943.
48. F. Hovorka, H. Lankelsma a. W. Smith, Journ. Amer. Chem. So **62**, 2372, 1942.
49. D. Lewis, Journ. Chem. Soc., 32, 1940.
50. J. Speakman, Nature, **129**, 244, 1932.
51. A. Laubengayer, A. Ferguson, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 477, 19
52. C. Buehler, J. Wood, D. Hull a. E. Erwin, Journ. Amer. Chem. So **54**, 2398, 1932.
53. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1814, 1948.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ АМАЛЬГАМ

А. И. Зебрева и М. Т. Козловский

Развитие электрохимических методов анализа, использующих ртутные и амальгамные электроды, требует подробного исследования свойств амальгам. Однако систематическому исследованию до сих пор, как правило, подвергались лишь простые амальгамы, т. е. амальгамы, содержащие один металл кроме ртути. Тем не менее известно, что металлы в амальгамах часто не остаются индифферентными друг к другу. Так, давно известно существование соединений между ртутью и щелочными металлами. Только благодаря образованию этих соединений потенциал выделения щелочных металлов на ртути сдвигается в сторону положительных значений настолько, что становится возможным электролитическое выделение этих металлов из водных растворов. Большой интерес представляет также образование соединений между металлами, растворенными в ртути. В литературе описаны случаи, когда вследствие образования интерметаллических соединений поведение металлов в амальгамах сильно изменялось. Так, например, Рассель [1] указывает, что восстановительная способность железо-цинковых, медно-оловянных и медно-цинковых амальгам, при определенных соотношениях металлов, близка к восстановительной способности простых медных амальгам. Наличие взаимодействия между медью и цинком в амальгамах было обнаружено также Е. Ф. Сперанской [2] при анодном разложении медно-цинковых амальгам с контролем потенциала амальгамного электрода.

Нами была поставлена работа, целью которой являлось более подробное изучение свойств амальгам, содержащих одновременно цинк и медь, и сравнение их со свойствами соответствующих простых амальгам. В качестве методов исследования были использованы электрохимические методы: электролиз с ртутным и амальгамными электродами (причем последние применялись как в качестве анода, так и в качестве катода), методы цементации и амальгамной полярографии.

Опыты по электролизу проводились в электролизере с разделенными анодным и катодным пространствами при постоянном контроле потенциала ртутного или соответственно амальгамного электрода (схема установки приведена на рис. 1). Измерение потенциала проводилось с точностью до 0,01 V. В нижеприведенных таблицах все значения потенциалов даны по отношению к нормальному водородному электроду. Для контроля выхода металла по току последовательно с электролизером в цепь был включен газовый кулонометр. Для исключения побочных процессов, обусловленных наличием кислорода в электролите, через раствор перед каждым опытом в течение получаса пропускался водород. Исследования проводились при постоянной в течение опыта плотности тока. В различных опытах плотность тока изменялась от 10^{-3} до 10^{-2} А/*см*^{2}. В качестве электролита применялись 0,1 *N* растворы хлорида натрия и соляной кислоты. Объем электролита в катодном пространстве (а в опыте по анодному окислению амальгам — в анодном) составлял 100 *мл*.

Первые опыты были проведены по элетролизу солей цинка и меди. Электролиз проводился до полного выделения металлов из раствора, что устанавливалось по величине катодного потенциала и проверялось соот-

ветствующей качественной реакцией. Результаты этих опытов приведены в табл. 1—4.

Таким образом из растворов, содержащих в качестве фона 0,1 N соляную кислоту, цинк выделяется одновременно с выделением небольшого количества водорода. С увеличением плотности тока выход цинка по току

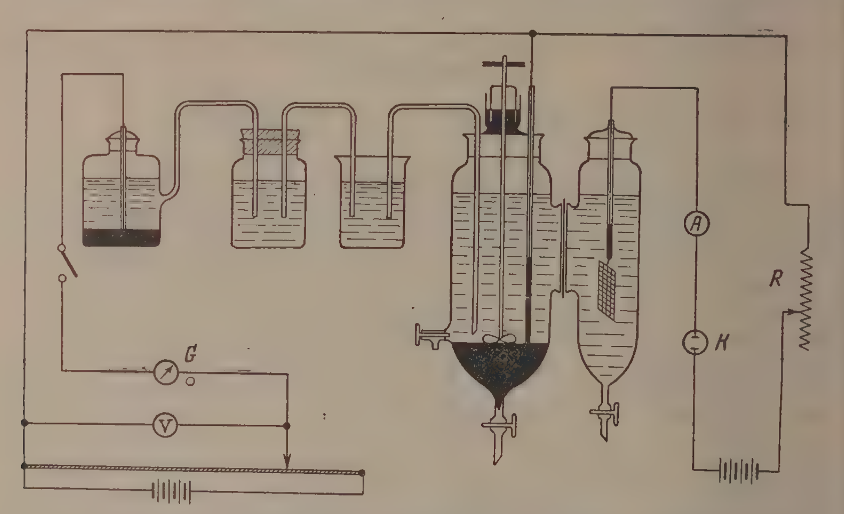


Рис. 1. Схема установки для электролиза с ртутным и амальгамными электродами. K — газовый кулонометр

увеличивается. При электролизе солей цинка из растворов хлорида натрия, слабо подкисленных соляной кислотой (pH = 4), выделение цинка на ртутном катоде проходит почти со стопроцентным выходом по току (табл. 2).

Таблица 1

Изменение катодного потенциала и выхода цинка по току при электролизе солянокислых растворов при различной плотности тока

Плотность тока, mA/$см^2$	Количество цинка в растворе, г	Потенциал выделения цинка на ртутном катоде (V)		Выход цинка по току, %
		начальный	конечный	
0,9	0,1932	—0,60	—0,79	78,2
1	0,0541	—0,62	—0,80	76,5
2	0,1932	—0,70	—0,86	87,1
4	0,1932	—0,78	—0,90	91,3
4	0,0541	—0,80	—0,90	90,2
7,8	0,1932	—0,80	—0,94	98,1
9	0,1932	—0,81	—0,96	99,2

Таблица 2

Изменение катодного потенциала и выхода цинка по току при электролизе слабокислых растворов при различной плотности тока

Плотность тока, mA/$см^2$	Количество цинка в растворе, г	Потенциал выделения цинка на ртутном катоде (V)		Выход цинка по току, %
		начальный	конечный	
1	0,0362	—0,70	—0,96	98,2
1	0,0541	—0,68	—0,96	98,3
3	0,0362	—0,74	—1,06	98,5
3	0,0541	—0,72	—1,05	98,8
5	0,0541	—0,86	—1,12	99,7
7	0,0362	—0,89	—1,16	99,1
7	0,0541	—0,88	—1,15	99,4
10	0,0541	—0,92	—0,116	99,6

При электролизе совершенно неподкисленных растворов наблюдается описанное Куссом [3] явление «шлакообразования», заключающееся в выпадении осадка гидроокиси цинка, захватывающей мелкие капельки ртути.

Результаты анодного окисления цинковых амальгам приведены в табл. 3.

При анодном окислении цинковых амальгам в слабоподкисленных или даже нейтральных растворах, как правило, часть цинка выделяется из амальгамы, не контролируясь кулонометром, в результате чего выход по току иногда приближается к 200%. Выделение это происходит за счет непосредственного взаимодействия атомов цинка с раствором, вероятно, с ионами водорода. В нейтральных растворах это приводит к образованию осадка гидроокиси цинка.

Таблица 3

Изменение потенциала и выхода цинка по току при анодном окислении цинковых амальгам в слабоподкисленных хлоридных растворах

Плотность тока, mA/см²	Количество цинка в амальгаме, г	Потенциал анодного окисления цинка (V)		Выход цинка по току, %
		начальный	конечный	
2	0,0362	—0,66	—0,60	142,0
2	0,0541	—0,68	—0,60	172,0
2	0,1082	—0,69	—0,61	198,5
3	0,0541	—0,66	—0,56	165,9
3	0,1062	—0,67	—0,56	185,2
7	0,0541	—0,64	—0,54	157,0
7	0,1082	—0,65	—0,54	160,0
9	0,0541	—0,65	—0,53	137,0

При электролизе солей меди (в присутствии хлорида натрия) с ртутным катодом нами наблюдалось следующее явление. В самом начале электролиза медь выделяется при потенциалах от +0,06 до +0,12 V в зависимости от плотности тока. В процессе электролиза, по мере уменьшения концентрации ионов меди, происходит постепенный сдвиг потенциала катода в сторону электроотрицательных значений (табл. 4, рис. 2). Этот сдвиг оказывается необычайно большим и при малых количествах меди достигает значений потенциала выделения натрия на ртути. К моменту достижения натриевого потенциала медь еще остается в растворе в количествах 0,15 *г/л* (при плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²). Такой сдвиг потенциала не наблюдался нами лишь при плотностях тока, меньших $1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*². В этих условиях выход меди по току приближался к 100%.

Рис. 2. Изменение потенциала катода в процессе электролиза хлорида меди. Плотность тока $5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*².

При анодном окислении медных амальгам (при комнатной температуре в слабоподкисленном 0,1 *N* растворе хлорида натрия) одновременно с окислением меди происходит и окисление ртути с образованием каломели.

При электролизе растворов, содержащих одновременно соли цинка и меди, в результате отмеченного выше постепенного сдвига потенциала выделения меди на ртутном катоде, часть меди выделяется вместе с цинком — при потенциале восстановления цинка. При этом потенциале происходит полное выделение как меди, так и цинка. При электролизе же раствора хлорида цинка на катоде из предварительно полученной амальгамы меди часть цинка, приблизительно эквивалентная количеству меди в амальгаме (т. е. Zn : Cu = 1 : 1), выделяется при более положительном потенциале, нежели потенциал выделения цинка на чистой ртути (табл. 5, рис. 3). Смещение потенциала выделения цинка в сторону положительных значений уменьшается с увеличением плотности тока и становится трудноуловимым уже при плотностях тока, равных 10^{-2} А/*см*². После достижения эквиатомного соотношения цинка и меди в амальгаме наступает сдвиг потенциала выделения цинка в сторону электроотрицательных значений.

При анодном окислении медно-цинковых амальгам часть цинка

Таблица 4

Изменение катодного потенциала и выхода меди по току при электролизе солей меди из хлоридных растворов

Плотность тока, mA/см²	Количество меди в растворе к началу электролиза, г	Потенциал выделения меди на ртутном катоде (V): начальный	Потенциал выделения меди на ртутном катоде (V): конечный	Средний выход меди по току, %
7	0,0906	+0,06	Потенциал катода постепенно сдвигается в область электроотрицательных значений вплоть до	53,5
7	0,0604	+0,05		55,3
5	0,0906	+0,08		58,7
4	0,0906	+0,09		57,3
3	0,0604	+0,10	—1,8	58,1
1	0,0906	+0,11	—0,16	98,5
0,84	0,0906	+0,12	—0,12	99,2
0,84	0,0604	+0,12	—0,12	100,1
0,7	0,0604	+0,12	—0,11	100,1

Таблица 5

Зависимость потенциала выделения цинка на амальгаме меди от плотности тока

Электролит 0,1N NaCl (pH=4).

Количество цинка в 100 *мл* раствора (6,03 *г*)

Плотность тока, mA/см²	Количество меди в амальгаме, г	Потенциал выделения цинка на амальгаме меди (V): до достижения эквиатомного соотношения	после достижения эквиатомного соотношения
4	0,00	—0,79	
4	0,0302	—0,23	—0,73
4	0,0453	—0,25	—0,74
4	0,0604	—0,24	—0,74
5	0,0604	—0,26	—0,75
6	0,0604	—0,28	—0,76
8	0,0604	—0,29	—0,78
10	0,0302	—0,67	—0,79
10	0,0453	—0,65	—0,79
20	0,0604	—0,69	—0,80

Таблица 6

Анодное окисление медно-цинковых амальгам

Электролит 0,1N NaCl (pH=4)

Плотность тока, mA/см²	Количество меди в амальгаме, г	Количество цинка в амальгаме, г	Потенциал окисления цинка, V	Количество цинка, выделившегося из амальгамы, г	Соотношение Zn : Cu, оставшихся в амальгаме
2,0	0,0302	1,1206	—0,79	0,0862	1,10 : 1
3	0,0604	0,1809	—0,78	0,1101	1,14 : 1
4	0,0302	0,1206	—0,77	0,0890	1,0 : 1
4	0,0604	0,2412	—0,78	0,1679	1,2 : 1
4	0,0905	0,1447	—0,72	0,0543	0,9 : 1
6	0,0604	0,2412	—0,77	0,1686	1,17 : 1
6	0,0906	0,2412	—0,75	0,1472	1,1 : 1
9	0,0906	0,2412	—0,73	0,1496	1,0 : 1

неизменно остается с медью, не выделяясь до начала окисления ртути (табл. 6).

Как видно из табл. 6, отношение цинка, оставшегося в амальгаме, к находящейся там же меди очень близко к единице.

Аналогичные результаты были получены при обработке медно-цинковых амальгам слабокислым раствором хлорида кадмия. При взаимодействии цинковой амальгамы с хлоридом кадмия происходит вытеснение кадмия цинком из раствора в амальгаму. Применение соли кадмия очень удобно тем, что кадмий способен цементироваться цинком, не взаимодействуя с медью. После цементации хлорида кадмия медно-цинковой амальгамой в полученном растворе проводилось определение цинка и кадмия

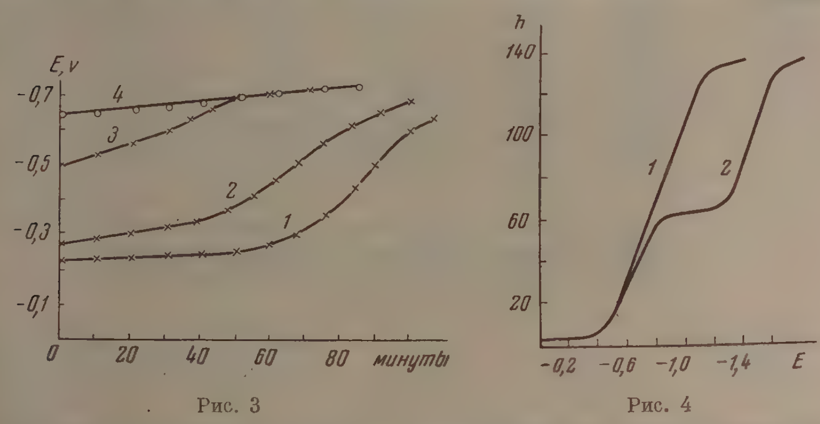


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Изменение потенциала выделения цинка на амальгаме меди в процессе электролиза при различной плотности тока: *1* $-4\cdot10^{-3}$ А/*см*², *2* — $6\cdot10^{-3}$ А/*см*², *3* — $1\cdot10^{2}$ А/*см*², *4* — выделение цинка на ртути при плотности тока $4\cdot10^{-3}$ А/*см*²

Рис. 4. Полярограмма раствора соли кадмия: *1* — до цементации раствора медноцинковой амальгамой; *2* — после цементации

полярографическим методом. Пробы для анализа отбирались нами как после 25-минутного встряхивания раствора хлорида кадмия с медно-цинковой амальгамой, так и после суточного стояния амальгам под раствором хлорида кадмия. Взаимодействие амальгамы с хлоридом кадмия осуществлялось в отсутствие воздуха (в атмосфере водорода). Как правило, после стояния результаты не изменялись. Цинк выделялся из амальгамы со стопроцентным выходом по кадмию. Это видно уже из того, что суммарная высота волн цинка и кадмия в полученном после цементации растворе равна высоте волны кадмия в первоначально взятом растворе (коэффициенты диффузии кадмия и цинка при бесконечном разбавлении одинаковы — $0{,}72\cdot10^{-5}$ *см*²/*сек.*) (рис. 4). Однако, как видно из табл. 7, часть цинка неизменно остается с медью в амальгаме. Соотношение между медью и цинком, оставшимся в амальгаме, отличается большим постоянством и, наряду с результатами исследования медно-цинковых амальгам методом электролиза, приводит к выводу об образовании в медно-цинковых амальгамах интерметаллического соединения состава ZnCu.

Образование интерметаллического соединения между цинком и медью сказывается также и на результатах исследования медно-цинковых амальгам методом амальгамной полярографии.

Полярографические исследования проводились нами при помощи полярографа системы Н. Г. Гринмана, изготовляемого Институтом энергетики АН КазССР. Сила тока измерялась при помощи зеркального гальванометра типа М-21 с чувствительностью, равной $1{,}7\cdot10^{-9}$ А/*мм*. Все операции с амальгамами проводились в атмосфере водорода.

Таблица 7

Результаты обработки медно-цинковых амальгам раствором хлорида кадмия

Количество меди в амальгаме, г	Количество цинка в амальгаме, г	Количество хлорида кадмия, взятого для обработки амальгамы в расчете на кадмий, г	Количество кадмия, оставшегося в растворе после обработки амальгамы, г	Количество цинка, выделившегося из амальгамы, г	Продолжительность обработки амальгамы раствором хлорида кадмия	Соотношение Zn : Cu, оставших[ся] в амальг[ам]е
0,0604	0,2228	0,3087	0,0390	0,1569	25 мин.	1,03 : 1
0,0604	0,1830	0,4630	0,2531	0,1206	25 »	1,01 : 1
0,0604	0,2047	0,4116	0,1679	0,1416	22 часа	1,02 : 1
0,0604	0,1608	0,4116	0,2601	0,0875	18 »	1,15 : 1
0,0453	0,1386	0,4630	0,3077	0,0888	25 мин.	1,06 : 1
0,0453	0,1386	0,4630	0,3060	0,0889	20 час.	1,05 : 1
0,0302	0,1184	0,4116	0,2719	0,0815	15 мин.	1,19 : 1
0,0302	0,1184	0,4116	0,2695	0,0817	20 час.	1,17 : 1
0	0,1206	0,4116	0,2019	0,1202	20 мин.	

Таблица 8

Результаты полярографирования медно-цинковых амальгам. Характеристика капилляра $m^{2/3}t^{1/6} = 2,8$

Концентрация металлов в амальгаме, м-моль/л		$E_{1/2}$ с поправкой iR	$\Delta E / \lg\frac{i_d - i}{i}$	$i_d/m^{2/3}t^{1/6}$	Электролит	Соотношение между цинком и медью, не поддающимися полярографированию
цинка	меди					
3,01	1,55	—0,45	0,209	71,4	0,1 N NaCl	0,97 : 1
1,55	0,78	—0,49	0,268	35,7	0,1 N NaCl	0,92 : 1
3,01	1,55	—0,46	0,232	70,3	0,1 N NaCl	1,04 : 1
1,1	1,1	Никакой волны нет				
2,1	1,55	—0,54	0,181	28,6	0,1 N NaCl	0,98 : 1
1,55	0,78	—0,55	0,197	35,0	0,1 N Na_2SO_4	0,94 : 1
1,55	0,63	—0,53	0,152	39,5	0,1 N Na_2SO_4	1,03 : 1
0,95	2,3	—0,30	0,314	39,8	0,1 N KNO_3	1 : 1,13
0,95	1,55	+0,30	0,218	24,3	0,1 N Na_2SO_4	1 : 1,14
0,38	0,76	+0,30	0,134	17,5	0,1 N KNO_3	1 : 1,08

Как видно из табл. 8, высота анодной волны цинка зависит от количе[-]ства присутствующей в амальгаме меди. С увеличением содержания мед[и] в амальгаме высота волны цинка уменьшается. Когда атомное соотноше[-]ние цинка и меди в амальгаме равнялось единице, волна цинка исчезала[,] причем не удавалось обнаружить также и волну анодного окисления меди[.] Если же количество меди превышало количество цинка в амальгаме, т[о] появлялась анодная волна меди. Высота этой волны не соответствовала[,] однако, содержанию меди в амальгаме и, в свою очередь, уменьшалас[ь] с увеличением содержания цинка в амальгаме.

На основании полученных результатов можно придти к выводу, чт[о] медь с цинком в амальгаме дает при комнатной температуре интерметал[-]лическое соединение состава ZnCu. Соединение ZnCu обладает более по[-]ложительным потенциалом, нежели медь, и не окисляется до начала окис[-]ления ртути ни в одном из применявшихся нами электролитов: 0,1 N NaCl[,] 0,1 N Na_2SO_4, 0,1 N KNO_3. Следует отметить, что анодные волны мед[и] при полярографировании простой амальгамы меди удавалось наблюдат[ь] в растворах нитратов и сульфатов, в хлоридных же растворах волна мед[и] очень плохо выражена, так как сливается с волной окисления ртути.

ВЫВОДЫ

1. При получении простых амальгам меди путем электролиза раствора хлорида меди на фоне хлорида натрия с ртутным катодом наблюдается ненормально сильная поляризация катода. При электролизе хлорида цинка с ртутным катодом подобного явления не наблюдается.

2. При катодном выделении цинка на амальгаме меди наблюдается сдвиг потенциала выделения цинка в сторону положительных значений (по сравнению с потенциалом выделения цинка на чистой ртути).

3. При анодном окислении смешанных медно-цинковых амальгам лишь часть цинка, находящегося в амальгаме, окисляется при потенциале окисления простой цинковой амальгамы.

4. При обработке смешанных медно-цинковых амальгам раствором хлорида кадмия часть цинка, эквивалентная количеству меди в амальгаме, не участвует в процессе вытеснения (цементации) кадмия.

5. При использовании смешанной медно-цинковой амальгамы в качестве капельного анода наблюдается либо только волна окисления цинка (если количество цинка в амальгаме превышает количество меди в ней), либо только волна меди (если содержание меди в амальгаме превышает содержание цинка). Высоты этих волн соответствуют избыточному против эквивалентного соотношения количеству цинка или меди в амальгаме.

6. Обнаруженные явления могут быть объяснены образованием в амальгамах интерметаллического соединения состава ZnCu.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
25. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Russel, P. V. F. Cazalet a. N. M. Irvin, Journ. Chem. Soc., 54, 837, 841, 852 1932.
2. Е. Ф. Сперанская, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, 1952.
3. E. Kuss, Angew. Chem., 62, 519, 1950.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА НА ЭЛЕКТРОДАХ

Л. И. Каданер

Распределение тока на электродах является важным для гальванотехники, катодной защиты металлов, а также ряда других электрохимических процессов, протекание которых зависит от плотности тока. В частности, для гальваностегии представляется важным уменье рассчитать распределение тока на катоде с заданной конфигурацией в зависимости от параметров электролиза с целью определения их оптимального соотношения.

Первое сообщение об экспериментальном исследовании распределения тока на электродах, опубликованное в 1934 г., принадлежало Нобили [1]. Он исследовал систему плоский анод — точечный катод. Строгое аналитическое решение задачи о распределении тока в указанной системе было дано Риманом [2]. Однако Риман не принимал в расчет поляризации электродов. Впоследствии Вебер [3] выполнил аналитический расчет распределения тока для указанной системы с учетом поляризации анода. При этом он допускал, что поляризация прямо пропорциональна плотности тока.

В электротехнических расчетах используют известную аналогию между электрическим полем постоянных токов и электростатическим полем. Потенциал последнего удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \qquad (1)$$

являющемуся частным случаем уравнения Пуассона.

Во многих практических случаях формы электродов настолько сложны, что точный аналитический расчет поля оказывается невозможным. Задача упрощается, если ее можно свести к плоскопараллельному полю, т. е. полю системы бесконечно длинных, параллельных друг другу цилиндрических электродов и изоляторов (стенок электролизеров). Величины, характеризующие такое поле, зависят только от двух координат, в соответствии с чем уравнение Лапласа примет вид:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0. \qquad (2)$$

Расчет плоскопараллельного поля, даже без осложняющего влияния поляризации, удается выполнить далеко не всегда. Поэтому на практике для построения поля часто используют графический метод [4]. Этот метод был развит Г. В. Форсбломом [5] применительно к полю электролизера с учетом электродной поляризации. Однако графический метод, даже для лиц, имеющих достаточный навык, весьма кропотлив и трудоемок. Он еще более трудоемок, когда поле строится с учетом поляризации.

Для приближенного решения уравнения Лапласа в электротехнических расчетах применяется метод электрических (потенциальных) сеток [6], который также отличается большой трудоемкостью.

Надо отметить, что расчетом поля не исчерпывается решение задачи. Задача сводится к расчету поля при различных значениях параметров электролиза и выбору их оптимальных значений, обеспечивающих наибольшую равномерность распределения тока.

Поэтому предпочтительнее, если только представляется возможным, аналитическое решение, которое позволило бы сравнительно несложным расчетным путем установить картину распределения тока на электроде.

Сравнительно несложен расчет полей параллельных, некоаксиальных цилиндров с круговыми сечениями (без учета поляризации). Используя метод зеркальных изображений, можно без затруднений рассчитать поле цилиндра и плоскости.

Для расчета электростатических полей, так же как для решения многочисленных задач теории упругости, гидро- и аэродинамики, расчетов тепловых полей с успехом применяется метод конформных отображений [7].

Используя функции комплексных переменных, Каспер [8] рассчитал плоскопараллельные поля точечного катода и различных комбинаций плоских анодов, расположенных параллельно либо под прямым углом друг к другу. Данные, полученные Каспером, могут найти ограниченное применение в гальваностегии, в основном, для случая покрытия проволоки.

Попытка аналитического расчета плоскопараллельного поля в электролизере была сделана В. П. Машовцем и Г. В. Фербломом [9]. Они вывели уравнение

$$\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right)F + \frac{di}{i}\frac{\partial F}{\partial\gamma} - \frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\alpha\frac{dS_a}{S_a^2} - \beta\frac{dS_к}{S_к^2} - \rho d\Gamma\right) = 0. \qquad (3)$$

Положив $di = 0$, В. П. Машовец и Г. В. Фереблом получили выражение

$$\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{di}{i}\right) = \frac{1}{F}\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\alpha\frac{dS_a}{S_a^2} - \beta\frac{dS_к}{S_к^2} - \rho d\Gamma\right). \qquad (4)$$

Действительно, если при некотором значении параметра γ токи в рассматриваемых трубках одинаковы, то $di = 0$. Далее авторы исследуют уравнение (4) при изменении параметра γ, упуская из виду, что $di = 0$ только при совершенно определенном фиксированном значении γ. При всех других значениях γ, $di \neq 0$, и, следовательно, изменяя параметр γ при исследовании уравнения (3), нельзя пренебрегать членом $\frac{di}{i}\frac{\partial F}{\partial\gamma}$. Для количественного расчета полей с заданной конфигурацией эти уравнения, независимо от их корректности, оказались непригодными.

Вагнер [10], применив метод конформных отображений, решил задачи о распределении тока (без учета поляризации): а) для катода-пластинки конечной величины, расположенной на бесконечном расстоянии от анода; б) для полубесконечных параллельных плоских анода и катода, помещенных в электролизер бесконечной ширины; в) для волнистой треугольной поверхности катода, расположенной на бесконечно большом расстоянии от анода.

Решение этих задач представляет интерес для гальваностегической практики, особенно, решение последней задачи, которое может быть применено для расчета распределения металла на поверхности резьбонарезных деталей. Следует отметить, что решение, данное Вагнером, нельзя считать законченным, так как для практического его использования необходимо установить погрешность при переходе к конечным размерам для различных соотношений геометрических параметров.

Вагнер попытался дать аналитическое решение расчета поля для вышеуказанных геометрических случаев с учетом катодной поляризации. При этом он сделал упрощающее допущение о линейной зависимости изменения потенциала катода от плотности тока.

Задавшись граничными условиями и использовав одно из частных решений уравнения Лапласа, Вагнер получил интегральное уравнение

Фредгольма второго рода*, которое решил с достаточной точностью при помощи метода итерации. Однако граничные условия были заданы Вагнером ошибочно. Приняв, что проекция плоского катода расположена по оси x, он положил, что градиент потенциала вблизи катода $\partial\varphi/\partial n = \partial\varphi/\partial y$, т. е., что силовые линии нормальны к поверхности катода, что возможно только в случае независимости поляризации от плотности тока. Естественно, что ошибочно заданные исходные граничные условия привели к ошибочным результатам. При этом Вагнер нигде не оговаривает допущенную ошибку при выборе граничных условий и не приводит метода оценки погрешности полученных формул.

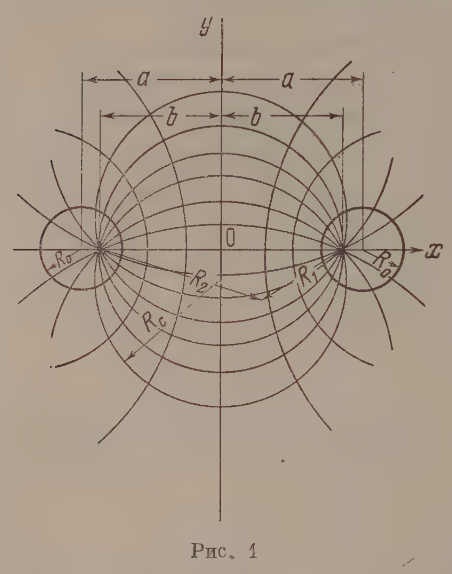


Рис. 1

Настоящее исследование посвящено изложению метода аналитического расчета распределения тока на катоде с учетом электродной поляризации. В качестве примера рассмотрено поле системы: круговой цилиндр — бесконечная пластина. В следующем сообщении будут рассмотрены способы аналитического расчета поля при помощи конформных отображений.

Порядок решения поставленной задачи сводится к следующим операциям: 1) находят распределение тока на поверхности катода, допустив независимость потенциала электродов от плотности тока; 2) из найденного распределения плотностей и картины поля определяют распределение плотностей тока с учетом поляризации, допустив, что направление силовых линий определяется только геометрическими факторами; 3) вычерчивают кривые распределения плотностей тока без учета поляризации и с учетом поляризации между ними, на равном расстоянии от каждой кривой, проводят линию, которая и оказывается искомой кривой действительного распределения плотностей тока.

Катод — круговой цилиндр; анод — бесконечная пластина. В качестве примера рассмотрим задачу о распределении тока на поверхности кругового цилиндра с потенциалом φ_0, ось которого параллельна плоскому аноду с потенциалом нуль (рис. 1). Уравнение поверхности цилиндра и анода соответственно

$$(x-a)^2 + y^2 = R_0^2 \text{ и } x = 0. \qquad (5)$$

Для решения задачи, допустив независимость потенциала от плотности тока $d\varphi_\text{к}/dD = 0$, воспользуемся методом зеркальных изображений. Построим фиктивное поле таким образом, чтобы оно было зеркальным изображением действительного поля по другую сторону анода. Тогда поверхность анода будет поверхностью равного потенциала, что и отве-

* Интегральным уравнением Фредгольма второго рода называется уравнение

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b k(x, y)\,\varphi(y)\,dy = f(x),$$

где $\varphi(x)$ — неизвестная функция, $k(x, y)$ — ядро уравнения, $f(x)$ — свободный член, λ — численный параметр.

ает действительным условиям. Расчет искомого поля сводится к расчету оля между двумя круговыми цилиндрами одинакового радиуса, имеюдими противоположные электрические заряды.

Известно, что в этом случае эквипотенциальные линии описываются равнением [4]

$$\left(x-\frac{1+k^2}{1-k^2}\,b\right)^2+y^2=\left(\frac{2kb}{1-k^2}\right)^2;\quad k=\frac{r_2}{r_1}, \qquad (6)$$

, следовательно, представляют собою окружности с координатами центов $y_0=0$, $x_0=\frac{1+k^2}{1-k^2}\,b$ и радиусом $\frac{2kb}{1-k^2}$. Координаты электрической си цилиндра $x_{э.о}=b=\sqrt{a^2-R_0^2}$; $y=0$, где a — координата геометрической си цилиндра, R_0 — радиус окружности оверхности цилиндра).

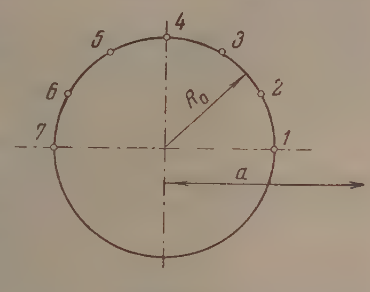


Рис. 2

Силовые линии, выходящие из люой точки окружности, проходят через лектрическую ось и также представлят собой окружности, центры которых асположены на оси $x=0$. Уравнение иловых линий

$$x^2+(y-y_c)^2=R_c. \qquad (7)$$

Найдем связь между координатой , центра окружности и радиусом той окружности R_c. Поскольку силовая линия проходит через электриескую ось $x=b$, $y=0$, ее уравнение может быть записано в виде

$$a^2-R_0^2+y_c^2=R_c^2. \qquad (8)$$

Уравнение силовой линии, проходящей через заданную точку (x_i, y_i), удет иметь вид:

$$x_i^2+(y_i-y_c)^2=y_c^2-R_0^2+a^2. \qquad (9)$$

Потенциал любой точки исследуемого поля можно вычислить по ормуле

$$\varphi=\frac{I\rho}{2\pi h}(\ln R_2-\ln R_1)=A\ln\frac{R_2}{R_1}, \qquad (10)$$

де I — сила тока, h — высота цилиндра, ρ — удельное сопротивление ектролита.

Напряженность поля

$$E=\sqrt{E_x^2+E_y^2}. \qquad (11)$$

В рассматриваемом случае удобнее перейти к цилиндрическим коорнатам, совмещая ось z с осью цилиндра. Напряженность поля на верхности цилиндра будет иметь только одну радиальную составляюую

$$|E|=|E_R|=A\,\frac{2b}{R_1R_2}=A\,\frac{2b}{\sqrt{(b-x)^2+y^2}\sqrt{(b+x)^2+y^2}}=A\,\frac{b}{x_iR_0}. \qquad (12)$$

Плотность тока D связана с напряженностью E уравнением $D=E/\rho$. едовательно,

$$D=\frac{A}{\rho}\,\frac{b}{x_iR_0}=\frac{A}{\rho}\,\frac{\sqrt{a^2-R_0^2}}{x_iR_0}. \qquad (13)$$

Плотность тока на ближайшей к аноду точке окружности $1\,(x = a - R_0, y = 0)$ (рис. 2):

$$D_1 = \frac{A}{\rho}\,\frac{b}{(a - R_0)\,R_0} = \frac{I}{2\pi h}\,\frac{b}{(a - R_0)\,R_0}\,. \qquad (14$$

Плотность тока в наиболее отдаленной точке $7\,(x = a + R_0, y = 0$ (рис. 2)

$$D_{\text{мин}} = D_7 = \frac{A}{\rho}\,\frac{b}{(a + R_0)\,R_0} = \frac{I}{2\pi h}\,\frac{b}{(a + R_0)\,R_0}\,. \qquad (15$$

При расчете длительности гальваностегического процесса исходят и минимальной плотности (на наиболее удаленном или экранированно участке). Контролируют же процесс по средней плотности тока, в соот ветствии с которой рассчитывают силу тока. Поэтому важно установит связь между минимальной плотностью тока $D_{\text{мин}}$ и средней плотносты тока $D_{\text{ср}}$

$$D_{\text{ср}} = \frac{I}{2\pi R_0 h}\,. \qquad (16$$

Сопоставляя (15) и (16), находим

$$D_{\text{ср}} = D_{\text{мин}} \sqrt{\frac{a + R_0}{a - R_0}}\,. \qquad (17$$

Определим, при какой минимальной конечной ширине анода останетс практически неизменным найденное нами распределение плотностей тока Для этого найдем из выведенных соотношений, через какой участо анода будет проходить 0,97 (или 0,99), силу тока I.

Силу тока на участке анода dy находим, используя (31) (см. ниже

$$di_{\text{а}} = D_{\text{а}_i}\,h\,dy = \frac{2Ah}{\rho}\,\frac{\sqrt{a^2 - R_0^2}}{a^2 - R_0^2 + y^2}\,. \qquad (18$$

Сила тока на искомом участке анода

$$0{,}97\,I = \frac{2Ah}{\rho}\sqrt{a^2 - R_0^2}\int\limits_{-y_{\text{мин}}}^{y_{\text{мин}}} \frac{dy}{a^2 - R_0^2 + y^2} = \frac{\pi I}{2}\,\mathrm{arctg}\sqrt{\frac{y^2_{\text{мин}}}{a^2 - R_0^2}}\,. \qquad (1$$

Из (19) находим искомую ширину анода

$$l_{\text{а}} = 2y = 2\sqrt{a^2 - R_0^2}\,\mathrm{tg}\,\frac{1{,}94}{\pi}\,. \qquad (2$$

Далее, для учета влияния поляризации на распределение тока доп скаем, что направление силовых линий определяется только геометр ческими факторами. Это допущение вносит в расчет известное искажени вопрос об оценке которого будет рассмотрен ниже.

Найдем сопротивление электролита между катодом и анодом, во пользовавшись существующей аналогией между емкостью C и провод мостью $G\left(\frac{C}{\varepsilon} = \frac{G}{\gamma}\right.$, где ε — диэлектрическая проницаемость и γ — удел ная проводимость $\left.\right)$. Емкость кругового цилиндра относительно плоскос

$$C = \frac{2\pi\varepsilon h}{\ln\left[\frac{a}{R_0} + \sqrt{\left(\frac{a}{R_0}\right)^2 - 1}\right]}\,, \qquad (2$$

$$r = \frac{1}{G} = \frac{\varepsilon\rho}{C} = \frac{\rho}{2\pi h}\ln\frac{a + \sqrt{a^2 - R_0^2}}{R_0}\,. \qquad (2$$

Определив плотность тока D_i на участке катода dS с координатами x_i, y_i из (13), рассчитаем силу тока на указанном участке

$$di_i = D_i h dS = \frac{A}{\rho} \frac{\sqrt{a^2 - R_0^2}}{x_i R_0} h dS. \tag{23}$$

Проводимость трубки dG_i, через которую проходит ток, определим из соотношения:

$$\varphi_0 = Ir = I \frac{\rho}{2\pi h} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - R_0^2}}{R_0} = \frac{di_i}{dG_i} = \frac{Ah}{\rho} \frac{\sqrt{a^2 - R_0^2}}{x_i R_0} \frac{dS}{dG_i}. \tag{24}$$

Определяем из (24) dG_i

$$dG_i = \frac{h\sqrt{a^2 - R_0^2}}{\rho x_i R_0 \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - R_0^2}}{R_0}} dS. \tag{25}$$

Для расчета плотностей тока с учетом поляризации составляем эквивалентную схему, в которой силовые трубки электролизера представлены в виде системы параллельно соединенных проводников (рис. 3).

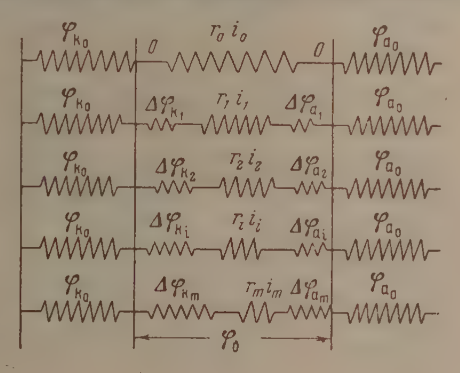


Рис. 3

Если пренебречь величиной анодной поляризации, то можно записать

$$\varphi_0 = \frac{di_0}{dG_0} = |\Delta\varphi_{к_i}| + \frac{di_i}{dG_i};$$

$$D_{мин}\, h \frac{dS}{dG_0} = D_i\, h \frac{dS}{dG_i} + f(D_i), \tag{26}$$

где $|\Delta\varphi_{к_i}| = f(D_i)$ — приращение потенциала катода на участке x_i, y_i относительно потенциала $\varphi_{к_0}$ участка 7 (рис. 2) ($x = a + R_0$, $y = 0$); D_i — истинная плотность тока на участке x_i, y_i; $D_{мин}$ — минимальная плотность тока; G_0 и G_i — проводимость трубок тока, опирающихся на участки 7 и i.

Зная зависимость изменения катодного потенциала от плотности тока, можно определить D_i на каждом участке аналитически, либо воспользоваться графическим методом Суходского, видоизмененным нами для более общего случая, когда отсутствует линейная связь между расстоянием от участка катода до анода и омическим сопротивлением.

В последнем случае для определения D_i вычерчиваем кривую зависимости потенциала катода от плотности тока и затем восстанавливаем перпендикуляр к оси потенциалов в точках $A(\varphi_{к_0})$ и $O(\varphi_{к_0} + \varphi_0)$ (рис. 4); φ_0 предварительно рассчитываем из равенства (26).

Для определения D_i проводим прямую $\varphi = D_i \cdot hr_i dS = D_i h \frac{dS}{dG_i}$, считая началом координат точку $O(\varphi = 0;\ D = 0)$. Очевидно, искомое значение D_i, удовлетворяющее уравнению (26), получим в точке пересечения кривых $\varphi_к = f(D)$ и $\varphi = r_i h D_i dS$.

Если по тем или иным соображениям нельзя пренебречь влиянием анодной поляризации, то уравнение (26) примет вид:

$$\varphi_0 = f(D_i) + \psi(D_{а_i}) + D_i h \frac{dS}{dG_i}. \tag{27}$$

Для определения D_{a_i} необходимо вычислить плотность тока в точк анода, в которую входит силовая линия, выходящая из точки катод x_i, y_i. Для этого, используя уравнение (9), находим координату центр окружности силовой линии y_c, проходящей через точки x_i, y_i и коорди нату этой силовой линии в точк пересечения с анодом I_{a_i}

Рис. 4

$$y_0 = \frac{x_i^1 + y_i^2 + R_0^2 - a^2}{2y_i}, \quad (28$$

$$y_{a_i} = y_c + R_c. \quad (29$$

Очевидно, на аноде составляю щая напряженности $E_y = 0$. Поэтом анодная плотность тока определитс из соотношений $D_{a_i} = \frac{2E_x}{\rho}$ (где $2E_x$ напряженность, обусловленная кат дом и его изображением) и $E = A \frac{1}{l}$

где l — расстояние от электрического центра окружности до точки $y = y_a$ $x = 0$.

Очевидно,

$$E = A \frac{1}{\sqrt{b^2 + y_{a_i}^2}} = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}; \quad (3$$

Откуда найдем

$$D_{a_i} = \frac{2E_x}{\rho} = \frac{2A}{\rho} \frac{b}{b^2 + y_{a_i}^2}. \quad (3$$

Находим отношение

$$\frac{D_{a_i}}{D_i} = t = \frac{\frac{2A}{\rho} \frac{b}{b^2 + y_{a_i}^2}}{\frac{A}{\rho} \frac{b}{x_i R_0}} = \frac{2x_i R_0}{b^2 + y_{a_i}^2}. \quad (32$$

Уравнение (27) соответственно можно записать

$$\varphi_0 = f(D_i) + \psi(tD_i) + D_i h \frac{dS}{dG_i}. \quad (3$$

Уравнение (33) может быть решено графически. Для этого, преобра зуя (33), запишем

$$F(D_i) = 0 = f(D_i) + \psi(tD_i) + D_i h \frac{dS}{dG_i} - D_{\text{мин}} h \frac{dS}{dG_0}. \quad (3$$

Задаваясь значениями D_i, находя соответствующие значения $f(D$ и $\psi(tD_i)$, из поляризационных кривых и графическим путем находим иск мое значение D_i, при котором $F(D_i)$ обращается в нуль.

В результате для каждого участка катода определяем соответству щую плотность тока.

* * *

Как мы уже отмечали, допущение о зависимости формы линий то от геометрических факторов вносит известное искажение в расчет. Ест ственно, что при этом возникает вопрос о количественной оценке указа ного искажения.

Допустим, мы получили кривую *I* распределения плотностей тока на катоде без учета поляризации и кривую *II* — с учетом поляризации, допустив неизменность в обоих случаях направлений силовых линий. Решим следующую задачу. Расположится ли кривая распределения действительных плотностей тока между кривыми *I* и *II*, или вне рассматриваемых кривых?

Рассмотрим две силовые трубки, опирающиеся на равновеликие участки катода. Поверхность катода эквипотенциальна, и соответственно падение напряжения в электролите в обеих трубках равно V (рис. 5, *а*). Сопротивление электролита в первой трубке R_1 и во второй R_2, соответственно

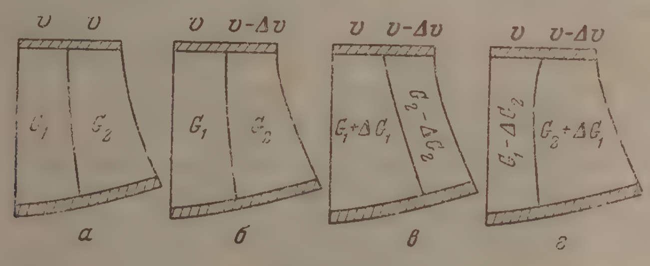


Рис. 5

проводимость $1/R_1 = G_1$ и $1/R_2 = G_2$. Сила тока в первой трубке $i_1 = VG_1$ и во второй трубке $i_2 = VG_2$.

Пусть $R_2 < R_1$, тогда $G_2 > G_1$ и $i_2 > i_1$.

Если катод поляризован и потенциал катода изменяется с плотностью тока, то при падении напряжения в первой трубке V, падение напряжения во второй трубке электролита будет $V - \Delta V$ (рис. 5, *б*). Если принять, что трубки тока сохранили свою первоначальную форму, то сила тока в первой трубке $i_1' - VG_1 = i_1$. Сила тока во второй трубке $i_2' = (V - \Delta V)G_2 < i_2$.

Однако в действительности под влиянием катодной поляризации силовые трубки изменят свою форму. Поэтому проводимость одной трубки увеличится на некоторую величину ΔG_1, а проводимость другой трубки при этом уменьшится на ΔG_2.

Здесь принципиально возможны два случая перераспределения проводимости: 1) в первой трубке проводимость возрастет, а во второй — уменьшится; 2) в первой трубке проводимость уменьшится, а во второй — возрастет.

Для рассмотрения возможности того или иного распределения вычислим величину работы (мощности), выполняемой электрическим током в каждом из двух рассматриваемых случаев. Очевидно, термодинамически выгодным (возможным) будет такой случай перераспределения проводимостей, при котором будет выполнена меньшая работа.

Вычислим мощность W_1 для случая, когда проводимость в первой трубке возрастет на ΔG_1, а во второй — уменьшится на ΔG_2 (рис. 5, *в*):

$$W_1 = V^2 (G_1 + \Delta G_1) + (V - \Delta V_2)(G_2 - \Delta G_2). \quad (35)$$

Вычисляя мощность W_2 для случая, когда проводимость во второй трубке увеличится на ΔG_1, а в первой — уменьшится на ΔG_2 (рис. 5, *г*).

$$W_2 = V^2 (G_1 - \Delta G_2) + (V - \Delta V)^2 (G_2 + \Delta G_1). \quad (36)$$

Преобразуя (35) и (36), получим

$$W_1 = V^2 G_1 + G_2 (V - \Delta V)^2 + V^2 (\Delta G_1 - \Delta G_2) + \Delta G_2 \Delta V (2V - \Delta V), \quad (37)$$

$$W_2 = V^2 G_1 + G_2 (V - \Delta V)^2 + V^2 (\Delta G_1 - \Delta G_2) + \Delta G_1 \Delta V (\Delta V - 2V). \quad (38)$$

Из сопоставления правых частей равенств (37) и (38) видно, что они отличаются только величиной последних членов. Так как всегда $V \geqslant \Delta V$, то $2V - \Delta V > 0$, а $\Delta V - 2V < 0$ и

$$\Delta G_2 \Delta V (2V - \Delta V) > 0 > \Delta G_1 \Delta V (\Delta V - 2V). \quad (39)$$

Соответственно $W_1 > W_2$ при любых значениях ΔG_2 и ΔG_1. Следовательно, единственно возможный случай перераспределения — это случай, когда во второй трубке проводимость увеличится, а в первой уменьшится. При этом действительная сила тока во второй трубке $i''_2 = (V - \Delta V)(G_2 + \Delta G_1) > i'_2$, т. е. участок с большей силой тока станет более нагруженным, и, следовательно, действительное распределение тока с учетом перераспределения силовых линий будет менее равномерным, чем расчетное распределение тока с учетом поляризации и допущением неизменности направления силовых линий. Соответственно кривая распределения действительных плотностей тока расположится между кривыми *I* и *II*.

К этому следует добавить, что вследствие уменьшения плотностей тока, вызванного катодной поляризацией, сама величина поляризации несколько изменится, что вызовет некоторое увеличение плотностей тока и т. д. Из этих соображений также кривая распределения действительных плотностей тока должна расположиться между кривыми *I* и *II*.

Так как кривая распределения действительных плотностей тока может пройти как в непосредственной близости от кривой *I*, так и вблизи кривой *II*, то мы уменьшим возможную ошибку, если будем считать искомой кривой распределения действительных плотностей тока кривую, равноудаленную от кривой *I* (распределения тока без учета поляризации) и кривой *II* (распределения тока с учетом поляризации и допущения неизменности форм трубок тока) и расположенную между ними.

Сопоставление указанной искомой кривой с кривой *I* дает возможность легко подсчитать максимально возможный процент ошибки в каждом конкретном случае. При расчете относительной ошибки мы считаем кривую *I* кривой распределения действительных плотностей тока и величины плотностей тока на найденной кривой сопоставляем с соответствующими величинами плотностей тока на кривой *I*.

* * *

Изменение плотностей тока под влиянием катодной и анодной поляризации приведет к изменению суммарной силы тока (при заданной минимальной плотности тока). Действительное значение силы тока $I_д$ находим, разбивая полуокружность на n равных частей (где n — четное число) и находя в каждой значение плотности тока. Затем по формуле Симпсона рассчитываем силу тока как удвоенную* сумму произведений средней плотности тока на каждом участке на поверхность участка:

$$I_д = \frac{2\pi R_0 h}{3n}(D_0 + 4D_1 + 2D_2 + 4D_3 + \ldots + 2D_{n-2} + 4D_{n-1} + D_n), \quad (40)$$

где $D_0 \equiv D_{мин}$.

Зная $I_д$, рассчитываем среднюю плотность тока

$$D_{ср} = \frac{I_д}{2\pi R_0 h} \text{ и } K_p = \frac{D_{мин}\, 2\pi R_0 h}{I_д}. \quad (41)$$

* * *

В таблице приведены данные расчета распределения тока на поверхности кругового цилиндра при различных значениях радиуса R_0 и различных соотношениях a/R_0 без учета поляризации, при незначительной

* Считая силу тока, относящуюся ко всей поверхности цилиндра.

оляризации (в никелевом электролите состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$—140 *г/л*, NH_4Cl—13 *г/л*, H_3BO_3—15,5 *г/л*, при 18°) [11, 12] и при большой величине оляризации (в цинковом цианистом электролите состава: $K_2Zn(CN)_4$—5 *г/л*, KCN — 15 *г/л*, NaCl — 20 *г/л*, NaOH—20 *г/л* при 18°) [13]. При асчете минимальная плотность тока в никелевом электролите была ринята 1 А/*дм*², в цинковом цианистом — 0,25 А/*дм*². Для большей аглядности распределение тока для двух геометрически подобных конигураций ($a/R_0 = 2$) представлено графиком (рис. 6).

Распределение тока на поверхности кругового цилиндра (в процентах)

№ участка (см. рис. 2)	Значение x_i	$R_0 = 2$ *см*; $a = 4$ *см*; $\frac{a}{R_0} = 2$			$R_0 = 2$ *см*; $a = 10$ *см*; $\frac{a}{R_0} = 5$			$R_0 = 10$ *см*; $a = 20$ *см*, $\frac{a}{R_0} = 2$		
		D в %			*D* в %			*D* в %		
		Без учета поляризации	В никелевом электролите	В цинковом цианистом электролите	Без учета поляризации	В никелевом электролите	В цинковом цианистом электролите	Без учета поляризации	В никелевом электролите	В цинковом цианистом электролите
1	$a - R_0$	300	270 285	152 228	122	120 121	112,8 117,4	300	292 296	236 268
2	$a - R_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$	264	243 253,5	145,6 204,8	120	119 119,5	110,4 115,2	264	258 261	213,6 238,8
3	$a - \frac{R_0}{2}$	200	189 194,5	132 166	116	115,4 115,7	108,4 112,2	200	197 198,5	173,6 186,8
4	a	150	146 148	118,4 134,2	110	110 110	105 107,5	150	148 149	138,4 144,2
5	$a + \frac{R_0}{2}$	120	119 119,5	108 114	105	105 105	102,8 103,9	130	119 119,5	114 117
6	$a + R_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$	105	104,5 104,7	103 104	101	101 101	100,8 100,9	105	105	104 104,5
7	$a + R_0$	100	100	100	100	100	100	100	100	100
словные обозначения кривых на рис. 6		*а*	*в*	*д*				*а*	*б*	*г*

Примечание. В столбцах: «В никелевом электролите» и «В цинковом цианистом ектролите» верхние цифры (каждой пары цифр) показывают плотность тока с учем катодной поляризации при допущении зависимости формы линии тока только т геометрических факторов. Нижние цифры показывают вычисленную действительую плотность тока.

Кривые на рис. 6 построены по верхним цифрам.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при увеличении расгояния между электродами ($R_0 = 2$ *см*; $a = 4$ *см* и $R_0 = 2$ *см*; $a = 10$ *см*) начительно возрастает равномерность распределения тока на катоде. ри геометрически подобных конфигурациях ($R_0 = 2$ *см*; $a = 4$ *см* и $R_0 = 10$ *см*; $a = 20$ *см*) распределение тока в отсутствие поляризации, стественно, совершенно идентично. Влияние катодной поляризации начительно больше при меньших линейных размерах ($R_0 = 2$ *см*; $= 4$ *см*) и меньших расстояниях между электродами.

Как видно из таблицы, максимальная ошибка при расчете плотностей ока в цинковом цианистом электролите только для случая $R_0 = 2$ *см*;

$a = 4$ *см*, т. е. когда катод практически почти касается анода,— може составить 29%. Для всех остальных рассмотренных случаев, когда като находится от анода на расстоянии 8—10 *см*, максимальная ошибка н превысит 4—10%, что находится в пределах чувствительности методо капельного определения толщины покрытий.

В никелевом электролите даже при малом размере катода ($R_0 = 2$ *сл* и малом расстоянии ($a = 4$ *см*) между электродами предложенный мето расчета плотностей тока не дает сколько-нибудь заметных искажени

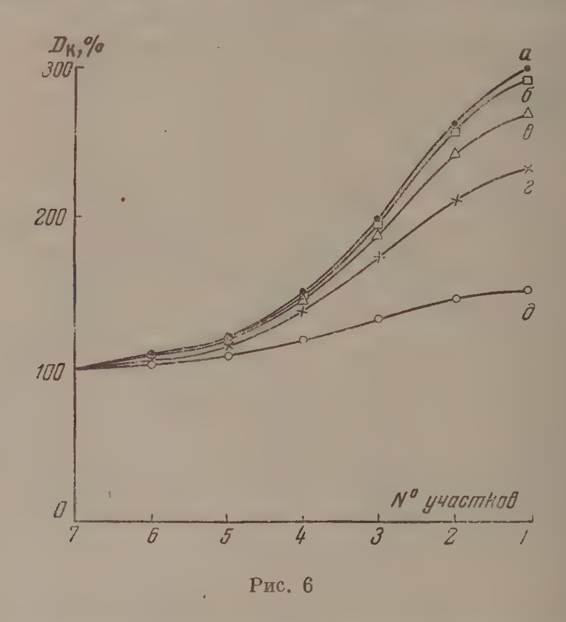


Рис. 6

При больших значениях поляризации и достаточно больших расстоя ниях между электродами (порядка *10 см*) максимально возможные о носительные искажения при расчете действительных плотностей ток также не превышают значений, допускаемых обычно в технике. Тольк в случае больших значений поляризации и малых линейных размера электродов и расстояний между электродами (например, $R_0 = 2$ *сл* $a = 4$ *см*) предложенный метод может принести заметные искажени хотя и в этом случае он может применяться для ориентировочной оценк распределения тока на катоде. По крайней мере, для каждого конкре ного случая можно точно вычислить максимально возможный процен ошибки.

ВЫВОДЫ

1. Предложен аналитический метод расчета плотностей тока на катод
2. Рассмотрен случай распределения тока на поверхности круговог цилиндра.

Институт советской торговли
Харьков

Поступила
1. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Nobili, Memoire ed osservazioni, edite, 1, 56, 1934.
2. Б. Риман, Сочинения, Гостехиздат, М.—Л., 1948.
3. H. Weber, Crelle's Journal reine u. angew., Math., **75**, 95, 1873; **76**, 7, 1873.

4. Л. Р. Нейман и П. Л. Калантаров, Теоретические основы электротехники, т. III, Госэнергоиздат, Л.—М., 1948.
5. Г. В. Форсблом, Журн. прикл. химии, 27, 321, 1953.
6. С. А. Гершгорин, Журн. прикл. физики, 4, 3, 1929.
7. М. А. Лаврентьев и Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
8. C. Kasper, Trans. Electrochem. Soc. 77, 353, 365; 78, 131, 147, 1940; 82, 153, 1942.
9. В. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Журн. физ. химии, 26, 1389, 1952.
10. C. Wagner, Journ. Electrochem. Soc., 98, 116, 1951.
11. W. Blum a. J. Hogaboom, Principles of Electroplating and Electroforming, N. Y., 1930.
12. L. C. Flowers a. J. C. Warner, Trans. Electrochem. Soc., 62, 77, 1932.
13. E. Mantzel, Z. f. Elektrochem., 42, 6, 303, 1936.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА КАТОДНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

З. А. Соловьева и О. А. Абраров

Изучение механизма разряда ионов Co, Ni и Fe неоднократно привлекало внимание многих исследователей, поскольку выделение их на катоде из водных растворов простых солей (сульфатов и хлоридов) сопровождается, в отличие от электроосаждения других металлов, довольно высокой катодной поляризацией [1]. Это явление, выделяющее металлы Co, Ni и Fe в особую группу среди других металлов, имеет принципиальное значение для выяснения механизма электродных процессов и заслуживает детального изучения.

В литературе имеются самые разнообразные мнения относительно причин высокого перенапряжения при выделении металлов группы железа. Одни исследователи [2] считают, что причина заключается в высокой прочности гидратных комплексов этих ионов в водных растворах, разрушение которых требует значительной энергии активации. Другие связывают затруднение разряда ионов этих металлов с совместным выделением водорода, который действует или как отрицательный катализатор на разряд ионов Co, Ni и Fe [3], или образует адсорбционную пленку, препятствующую разряду ионов и кристаллизации металла [4], или вызывает деформацию кристаллической решетки [5], или, наконец, дает гидриды с металлами группы железа [6]. Третьи полагают [7], что высокая катодная поляризация при электроосаждении металлов группы железа связана с особой электронной конфигурацией их ионов, а именно, с образованием при разряде неустойчивой электронной конфигурации атомов, которая стремится перейти в устойчивую путем перемещения электронов с четвертой орбиты на третью. Четвертые [8] придерживаются точки зрения, согласно которой высокое перенапряжение при разряде Co, Ni и Fe связано с высокой прочностью кристаллической решетки этих металлов. Высказывалось также мнение [9], что значительная часть катодной поляризации при электроосаждении металлов группы железа вызвана пассивированием катодной поверхности вследствие адсорбции на ней гидроокисей этих металлов, всегда присутствующих в прикатодном слое.

Для выяснения механизма катодного процесса и природы химической поляризации при электроосаждении Co, Ni и Fe весьма важно знать, как влияет состав раствора на величину катодной поляризации. В литературе до настоящего времени отсутствует ясное представление о влиянии отдельных компонентов электролита на скорость разряда ионов металлов группы железа. Таким неясным вопросом, в частности, является влияние кислотности электролита, по поводу которого существуют противоречивые данные.

Исследования Швайцера [10], Шильдбаха [11] и Фёрстера [3] показали, что увеличение концентрации ионов H^+ в растворе повышает катодную поляризацию при электроосаждении Co, Ni и Fe из сернокислых и хлористых электролитов, хотя четкого представления о влиянии pH раствора в широком интервале изменения эти работы не дают. Однако Глесстон [7], изучая электроосаждение Co, Ni и Fe, пришел к выводу, что pH не влияет на потенциал выделения этих металлов.

В настоящей статье приводятся некоторые экспериментальные результаты о влиянии pH раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля из водных растворов некоторых простых солей.

Исследование поляризации производилось осциллографическим методом измерения потенциалов с записью кривых $\eta - t$ на фотопленку [12]. Катодом служило поперечное сечение 0,5 *мм* медной проволоки, поверхность которого перед каждым опытом покрывалась слоем свежеосажденного одноименного металла в отдельной

ячейке. Потенциалы измерялись против нормального водородного электрода. На основании кривых $\eta - t$ строились кривые зависимости поляризации от pH раствора.

Поскольку в литературе имеется тенденция связывать влияние pH раствора на катодную поляризацию металлов группы железа с совместным выделением водорода, было исследовано изменение выходов по току металла и водорода в зависимости от pH. Выходы по току определялись в ячейке с разделенным при помощи диафрагмы из стеклянного фильтра анодным и катодным пространством во избежание попадания анодных продуктов электролиза к поверхности катода. Катодом служила платиновая пластинка поверхностью 2 $см^2$. Выход металла определялся по привесу катода, выход водорода — по количеству собранного в микробюретке газа.

Была исследована катодная поляризация кобальта в $1N$ растворах хлористого, сернокислого и уксуснокислого кобальта и никеля в $1N$ растворе сернокислого никеля при 25°C и плотности тока 10 mA/$см^2$. pH растворов измерялось стеклянным электродом. Изменение pH от 1 до 6 производились добавлением растворов соответствующих кислот (HCl, H_2SO_4 или $C_2H_4O_2$ и в некоторых случаях соды). Буферные добавки в растворы не вводились, так как осадки из указанных выше растворов получались достаточно хорошего качества (плотные, равномерные и более или менее светлые) в широком интервале pH, за исключением области pH = 3—6 при осаждении никеля, когда осадки вскоре после начала электролиза темнели. Кроме того, исследование показало, что борная кислота, вводимая обычно в электролит в качестве буферной добавки, сильно повышает величину катодной поляризации при электроосаждении Co и Ni и, следовательно, не только буферирует электролит, но и является дополнительным фактором, влияющим на протекание самого электродного процесса*.

На рис. 1 представлена фотокопия с пленки, показывающей изменение катодной поляризации со временем электролиза в растворе $1N$ $CoCl_2$ при pH = 2,5, при температуре 25° C и плотности тока 10 mA/$см^2$. Участок *1* соответствует нулевой линии отсчета значения потенциалов против водородного электрода, участок *2* — стационарному потенциалу Co-электрода в данном растворе до начала электролиза, участок *3* — изменению катодного потенциала при включении поляризующего тока, участок *4* — изменению стационарного потенциала Co-электрода после выключения тока и участок *5* — изменению катодного потенциала при повторном включении тока после 15 сек. перерыва.

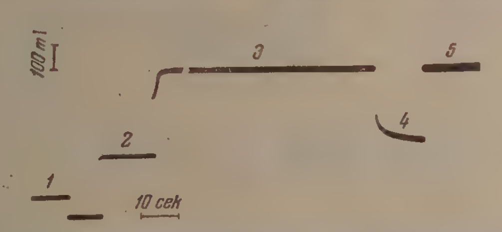


Рис. 1. Изменение катодного потенциала во времени при электроосаждении кобальта из $1N$ $CoCl_2$ при pH = 2,5 при 25°C; i_k = 10 mA/$см^2$

Как видно из рис. 1, катодная поляризация кобальта в растворе $CoCl_2$ при pH = 2,5 довольно быстро достигает высокого значения и мало меняется при дальнейшем продолжении электролиза. При повторном включении тока после непродолжительного перерыва электролиза катодный потенциал очень быстро достигает того же значения. Это указывает на то, что начальная замедленность подъема катодного потенциала связана, вероятно, с исходным состоянием поверхности Co-электрода, а также свидетельствует об отсутствии явления пассивирования в данном растворе. Для более кислых растворов $CoCl_2$ наблюдается более медленное достижение стабильного значения потенциала в начале электролиза, чем для раствора pH = 2,5, а для менее кислых — более быстрое.

На рис. 2 представлена зависимость катодной поляризации кобальта от величины pH раствора $1N$ $CoCl_2$, причем для построения кривой взяты значения потенциалов, устанавливающихся после 1 мин. электролиза. Из рис. 2 можно видеть, что в области pH = 1,0—2,5 катодная поляризация значительно больше (~350 mV), чем в области pH = 3,5—5,5 (меньше 200 mV), причем переход от высоких значений поляризации к

* Влиянию борной кислоты на электроосаждение кобальта и никеля будет посвящена отдельная статья.

более низким происходит не плавно, а довольно резким скачком в узкой области pH от 2,7 до 3,3.

Аналогичная зависимость поляризации от pH получается и в растворах сернокислого кобальта: спад поляризации происходит также резко и примерно в той же области pH, что и в $CoCl_2$ (рис. 3). В уксуснокислом растворе уменьшение поляризации происходит менее резко, причем интервал изменения смещается в область гораздо больших значений pH раствора.

На рис. 4 представлена кривая для электроосаждения никеля из растворов 1 *N* $NiSO_4$ различной кислотности. Для построения этой кривой использовались значения поляризации, устанавливающейся в первые секунды электролиза, так как через минуту в растворах, имеющих pH = 3 и выше, катодный осадок темнеет и поляризация соответственно резко возрастает. Как видно из рис. 4, в области кислых растворов (pH = 1,5—2,5) катодная поляризация составляет 510 mV, а затем величина поляризации резко уменьшается в интервале pH = 2,5—3,0 до 360 mV. Таким образом эффект уменьшения величины катодной поляризации в отдельной узкой области pH является общим для кобальта и никеля и наблюдается примерно в одном и том же интервале pH.

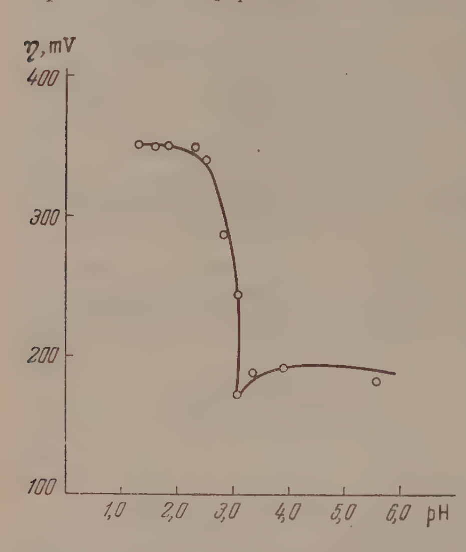


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от pH раствора при электроосаждении кобальта из 1 *N* $CoCl_2$ при 25°C, i_k = = 10 mA/м²

Эффект резкого влияния pH раствора на величину катодной поляризации был более подробно изучен для случая электроосаждения кобальта из раствора $CoCl_2$.

На рис. 5 приведены кривые зависимости катодной поляризации от pH раствора $CoCl_2$, снятые при температурах 10, 25, 50 и 75° C. Из рис. 5 видно, что с повышением температуры электролита происходит снижение катодной поляризации во всей области pH и уменьшение влияния pH. Одновременно с этим наблюдается смещение области резкого возрастания катодной поляризации при подкислении раствора в область более низких значений pH. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что при повышении температуры выше 25° переход от области высокой поляризации к более низкой совершается менее резко, а при уменьшении температуры до 10° переход происходит резко в такой узкой области pH (0,15—0,2 единицы), что не удается обнаружить промежуточной точки.

Изучение влияния плотности тока на зависимость катодной поляризации кобальта от pH раствора $CoCl_2$ показало, что с уменьшением плотности от 20 до 2 mA/см² кривые смещаются параллельно одна относительно другой к более низким значениям поляризации, но область резкого изменения поляризации не меняется.

На рис. 6 представлено изменение выходов по току для металла и водорода при электроосаждении кобальта из 1 *N* $CoCl_2$, $CoSO_4$ и $Co(C_2H_3O_2)_2$. Из рис. 6 можно видеть, что из раствора $CoCl_2$ кобальт осаждается со 100%-ным выходом в интервале pH=2,8—6,0, а в более кислых растворах выход по току начинает падать и при pH=1,0 он составляет 80—82%. Водород при этом выделяется в значительном количестве лишь в очень кислых рас-

ворах (при pH = 1,0∼13%), затем количество его резко уменьшается, при pH = 2,5 и выше водород не выделяется на катоде. В случае раствора $CoSO_4$ 100%-ное осаждение кобальта начинается с pH=3,2, а в более кислых растворах выход по току резко уменьшается и одновременно увеличивается выделение водорода. При выделении кобальта из уксуснокислых растворов водород выделяется ∼ до pH = 5, а в менее кислых растворах кобальт осаждается со 100%-ным выходом. Из рис. 6 видно, что при электроосаждении кобальта имеется область pH, в которой водород не выделяется на катоде. Выход по току никеля (рис. 7) в растворах 1 N $NiSO_4$ составляет 80% в интервале pH = 2,5—5, а затем быстро уменьшается, начиная с pH = 2,5 и ниже. Как видно из рис. 7, при электроосаждении никеля водород выделяется в значительном количестве во всем интервале pH.

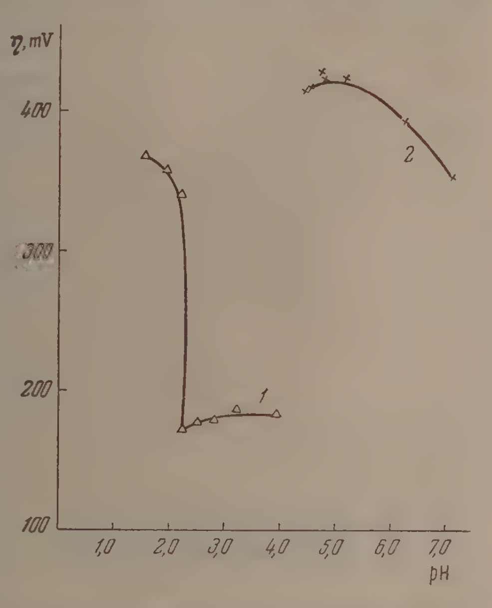


Рис. 3. Зависимость катодной поляризации от pH раствора при электроосаждении кобальта из: 1—1 N $CoSO_4$, 2 — 1N $Co(C_2H_3O_2)_2$ при 25° C, i_k = 10 mA/см²

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенного экспериментального материала видно, что pH растворов простых солей Co и Ni без буферных добавок оказывает очень сильное влияние на катодную поляризацию кобальтового и никелевого электрода. Интересно то обстоятельство, что это влияние проявляется в довольно узком интервале pH, который для кобальтового электрода смещается в кислую область при повышении температуры и суживается с понижением ее.

Характер изменения катодной поляризации в зависимости от pH электролита не подтверждает высказанную в свое время точку зрения Фёрстера [3], согласно которой повышение поляризации при подкислении электролита происходит вследствие включения в электролитический осадок водорода, действующего как отрицательный катализатор на разряд ионов металлов железной группы или каким-либо другим образом. Действительно, при сопоставлении рис. 2, 3 и 6 можно видеть, что для раствора $CoCl_2$, pH = 2,5, водород на кобальтовом катоде не выделяется, однако катодная поляризация имеет такое же высокое значение, как при pH = 1,0, когда на катоде выделяется значительное количество водорода. Для раствора уксуснокислого кобальта поляризация значительно уменьшается при повышении pH от 5 до 7, а водород перестает выделяться на катоде при pH∼5. Иначе говоря, сильное изменение катодной поляризации происходит в той области pH, где водород не выделяется и осаждение металла происходит со 100%-ным выходом по току. Для сернокислого раствора можно сказать, что водород выделяется в незначительном количестве во всей области резкого изменения поляризации, а обильное выделение водорода начинается тогда, когда поляризация уже мало меняется с pH раствора. В случае же никеля водород выделяется в значительном количестве в той области pH, где катодная поляризация очень высокая, и в той области, где она уже резко снизилась. Таким образом при электроосаж-

дении никеля, так же как и в случае кобальта, нет очевидного соответ ствия между резким изменением катодной поляризации и выделением водо рода.

Казалось, что наблюдаемое уменьшение катодной поляризации пр увеличении pH раствора можно связать с адсорбцией ионов OH^-, облегчаю щих разряд ионов кобальта и никеля или, напротив, с адсорбцией H^+-ио нов, затрудняющих разряд Co^{++} и Ni^{++}, тем более что известное сродств водорода к металлам группы железа согласуется с высокой адсорбцион ной способностью ионов H^+ на этих металлах. Но, с одной стороны, трудн себе представить, почему адсорбция ионов H^+ или OH^- оказывает резко влияние в определенной узкой о ласти изменения их концентрации, почему эта область смещается с и менением температуры электролит

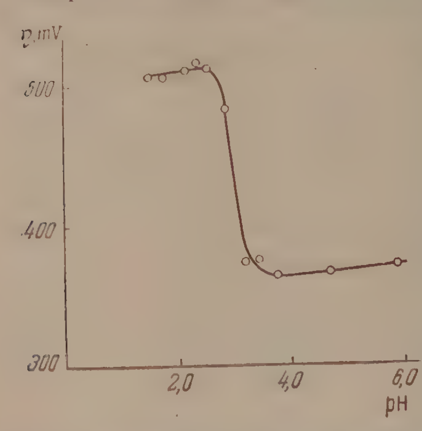


Рис. 4. Зависимость катодной поляризации от pH раствора при электроосаждении никеля из 1*N* $NiSO_4$ при 25° С, $i_k = 10$ mA /*см*²

С другой стороны, если даже пре положить, что в области резко изменения величины катодной пол ризации образуется адсорбционны слой заряженных частиц на повер ности электрода, то совершенно нел зя объяснить, почему эта область р смещается при изменении природ кобальтовой соли. Наконец, cове шенно непонятно, как может адсор ция заряженных частиц происходи в одной и той же области pH д никеля и кобальта, которые по п тенциалам нулевого заряда, соглас расчетным данным Р. М. Васени [13], резко отличаются друг от друг

Кажется более вероятным, что н блюдаемое резкое изменение поляр зации в определенной области pH связано с изменением структуры разр жающихся ионов металла в растворе. Можно предположить, что при п реходе от очень кислых растворов к менее кислым в определенном инте вале pH в растворе происходит изменение структуры гидратированн ионов кобальта и никеля в сторону ослабления связей между ионами мета ла и другими частицами раствора или образования такой структуры, котор облегчает разряд ионов металла. Поскольку известно, что при увеличен pH в растворе появляются молекулы $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ и при некотор pH из раствора в виде твердой фазы начинает выпадать гидроокись м талла, то можно предположить, что изменение структуры Co- и Ni-ко плексов происходит именно в направлении замены молекул воды, проч связанных с ионом Co^{++} или Ni^{++}, на ионы OH^- (или путем замещени или путем отщепления H^+-иона). Таким образом уменьшение катодн поляризации происходит вследствие изменения связей между разряжа щимися ионами металла и окружающими его частицами раствора. С эт точки зрения понятно, что изменение поляризации при изменении р раствора будет происходить именно скачкообразным путем, так как пе стройка сложных ионов в растворе может происходить лишь в опре ленном интервале pH, вне которого структура уже не меняется. Смещ ние переходной области pH в сторону меньших значений при повышен температуры находит объяснение в том, что при высокой температу перестройка ионов в растворе наступает при меньшей концентрации ион OH^-, т. е. ослабление связей между ионами металла и частицами раство наступает раньше.

Это подтверждается тем, что из раствора $CoCl_2$ при повышенной те пературе гидроокись кобальта выпадает гораздо быстрее, чем при пон

женной. Исследуя гидратообразование никеля, А. Л. Ротинян и В. Я. Зельдес [14] также показали, что гидратообразование ускоряется при повышении температуры.

Кроме того, с этой точки зрения можно объяснить смещение области резкого изменения катодной поляризации при электроосаждении кобальта с изменением природы кобальтовой соли. Хотя в литературе указывается [15], что природа анионов не влияет на pH гидратообразования, но эти данные относятся к разбавленным растворам (0,01—0,001 *моль/л*). В 1 *N* растворах, как показали наши опыты, pH гидратообразования $Co(OH)_2$ в растворе уксуснокислого кобальта значительно больше, чем в хлористом или сернокислом растворе. Это подтверждает связь явления резкого изменения величины катодной поляризации с перестройкой структуры ионов металла в растворе.

И наконец, на основании предполагаемого механизма влияния pH на величину катодной поляризации становится понятным и то, что область резкого изменения поляризации с pH раствора одинакова для никеля и кобальта, так как pH образования $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ почти не отличаются друг от друга (15, 16].

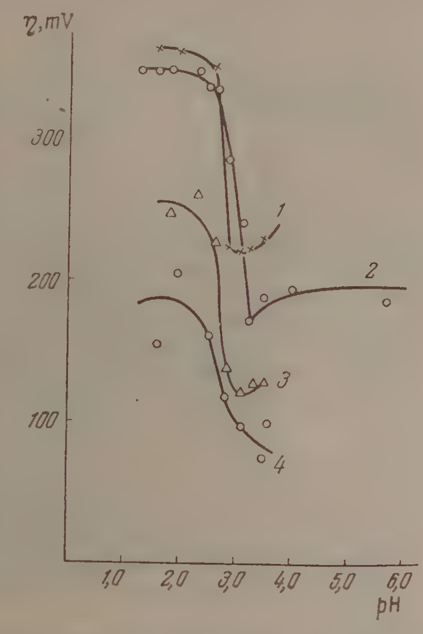


Рис. 5. Влияние температуры на зависимость катодной поляризации от pH раствора при электроосаждении кобальта из 1 *N* $CoCl_2$, $i_k = 10$ mA/*см*². *1* — 10°; *2* — 25°; *3* — 50°; *4* — 75°

Следует сказать, что при электроосаждении цинка из раствора 1 *N* $ZnSO_4$ подобная зависимость поляризации от pH отсутствует: поляризация не меняется при изменении pH от 5,5 до 2,5 (48 mV при 10 mA/*см*²),

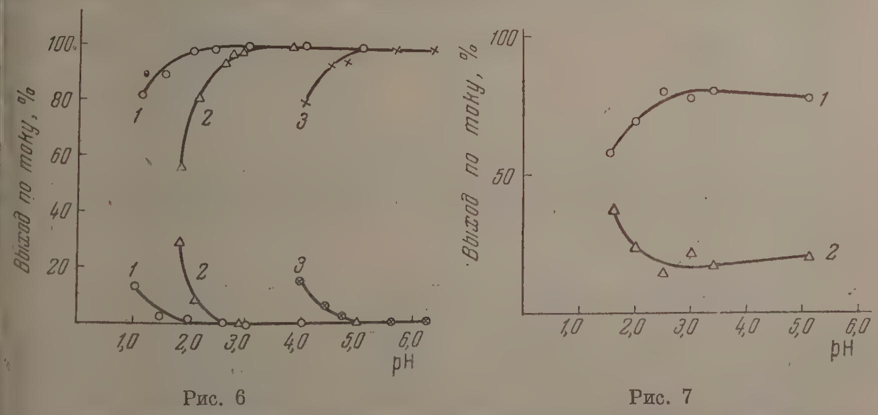


Рис. 6. Зависимость выхода по току металла (верхние кривые) и водорода (нижние кривые) от pH раствора при электроосаждении кобальта из: *1* — 1*N* $CoCl_2$; *2* — 1*N* $CoSO_4$ и *3* — 1*N* $Co(C_2H_3O_2)_2$; при 25° C, $i_k = 10$ mA/*см*²

Рис. 7. Зависимость выхода по току: *1* — металла и *2* — водорода от pH раствора при электроосаждении никеля из 1*N* $NiSO_4$ при 25° C, $i_k = 10$ mA/*см*²

а при дальнейшем подкислении раствора начинается небольшое понижен... величины поляризации (до 40 mV при pH = 1,5), связанное, очевидн... с облегчением выделения водорода. Следовательно, обнаруженное явлен... резкого уменьшения величины катодной поляризации с увеличением р... раствора характерно для металлов группы железа, выделяющихся ... катоде с высоким перенапряжением, и указывает на химическую природ... поляризации при электроосаждении кобальта и никеля. Это согласуетс... и с результатами полярографического исследования процесса электроосаж... дения кобальта [17], согласно которым поляризация при разряде ионо... кобальта сильно изменяется при изменении структуры их ионов в раствор...

В заключение следует отметить, что изучение влияния состава ра... твора на величину катодной поляризации при электроосаждении металло... группы железа продолжается, в связи с чем возможно дальнейшее выясн... ние и уточнение механизма влияния pH раствора на величину катодно... поляризации. Тем не менее высказанная точка зрения об изменении стру... туры ионов кобальта и никеля в растворе при изменении pH кажетс... в настоящее время наиболее вероятной.

Выражаем благодарность А. Т. Ваграмяну за ценные советы пр... обсуждении результатов данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено новое явление резкого изменения величины катодно... поляризации при электроосаждении металлов группы железа в опред... ленном узком интервале pH раствора.

2. Показано, что с повышением температуры область резкого измен... ния катодной поляризации с pH смещается в сторону более кислых ра... творов.

3. Указано на наличие связи между явлением резкого изменения п... ляризации с pH раствора и гидратообразованием в растворах различны... кобальтовых солей.

4. Высказано предположение о химической природе катодной пол... ризации при электроосаждении металлов группы железа.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М., 195... В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Мета... лургиздат, М. 1953.
2. N. Le Blanc, Trans. Farad. Soc., 9, 51, 1914; Journ. Chem. Soc., 51, 1429, 192...
3. F. Foerster, Zs. Elektrochem., 22, 85, 1916; Elektrochemie wässeriger Lösu... gen, Leipzig, 1920.
4. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 28, 1336, 1954; V. Kohlschut... ter, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 45, 229, 1924.
5. Г. С. Воздвиженский, Журн. прикл. химии, 20, 9, 818, 1947.
6. P. K. Frölich u. G. L. Clark, Zs. Elektrochem., 31, 649, 1925.
7. S. Glasston, Journ. Chem. Soc., 2, 2887, 1926; Т. В. Ивановская, Жур... физ. химии, 28, 567, 1954.
8. В. С. Иоффе, Усп. химии, 12, 438, 1943.
9. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, ДАН, 72, 629, 1951.
10. A. Schweitzer, Zs. Elektrochem., 15, 602, 1909.
11. R. Schildbach, Zs. Elektrochem., 16, 967, 1910.
12. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессо... электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955.
13. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
14. А. Л. Ротинян и В. Я. Зельдес, Журн. прикл. химии, 23, 717, 1950.
15. Х. Т. С. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, 1936.
16. Н. В. Аксельруд и Я. Я. Фиалков, Украин. хим. журн., 16, 283, 195...
17. П. И. Коваленко и Н. С. Надеждина, Журн. общ. химии, 22, 74... 1952.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ

М. А. Долов

Основными свойствами при варке стеклообразных веществ считаются язкость, плотность и свободная поверхностная энергия. Поверхностное атяжение стекла имеет существенное значение при работе со стеклом.

Методов измерения поверхностного натяжения σ существует очень ного [1], но все они мало пригодны для вязких жидкостей, подобных еклу. Поэтому данные, полученные различными методами, сильно отичаются друг от друга. В табл. 1 представлено стекла по данным разных авторов, пользовавихся различными методами.

Таблица 1

σ, $\frac{дин}{см}$	Литературные данные
400—500	[2]
260—286	[3]
130—170	[2]
57—67	[4]

К методам определения поверхностного натяения σ стекла относятся:

1) метод втягивания цилиндра в расплавленое стекло:

2) различные варианты метода максимального вления пузырьков;

3) метод падающей капли;

4) метод стягивания.

Наиболее простым методом считается метод ягивания нити [2]. Как известно, заключается он в том, что на стекнной нити делают на равных расстояниях отметки, и нить после этого гревают в вертикальной трубчатой печи до размягчения. В результате йствия веса и силы поверхностного натяжения в одних местах сстояние между метками на нити уменьшается, в других увеличиется, а в средней части ее, где σ равно весу нити, не происхот ни растяжения, ни стягивания. Тогда по весу нижней части стеклянной ти можно вычислить σ. Метод стягивания нити в таком варианте являет грубым, так как место средней части, где расстояние между метками тается неизменным, является до некоторой степени неопреденным.

Большинство исследователей отмечает, что поверхностное натяжение екла мало зависит от температуры и его состава. Поэтому можно предлагать, что большие различия между значениями σ стекла, приведенми в табл. 1, объясняются не тем, что исследованию подвергались разчные сорта стекла, а тем, что измерения производились различными тодами.

Наиболее надежным методом — втягивания цилиндра в расплавленное стекло — льзовался Уошборн [2]. Его результат колеблется в пределах от 130 до 170 *дин/см*.

В работе [2] отмечается, что другие исследователи дают числа, значительно отающиеся между собою по абсолютной величине, поэтому ручаться за эти величины дно.

В монографии [4] приводится график зависимости σ стекла от температуры t с. 1). Этот результат находится в противоречии со всеми результатами других авов. Автор не указывает, каким методом было определено σ стекла при температурах же 600—500°С, когда вязкость стекла настолько велика, что трудно измерить σ цествующими методами. Поэтому ручаться за достоверность почти вертикальной ти графика трудно. Если не считать эти участки, то почти горизонтальные части фика согласуются с результатами других исследователей. В этой области σ стекла ктически остается неизменным при изменении температуры.

С другой стороны, по данным В. П. Берденникова [5] σ стекла в твердом состоянии на границе с вакуумом 1260 *дин/см*. Следовательно, график σ (*T*), который приводится в [4], является, повидимому, правдоподобным. Можно думать, что в узком температурном интервале вблизи температуры размягчения σ стекла претерпевает резкое изменение. Поэтому изучение температурного хода σ стекла в области ниже температуры размягчения представляет интерес для выяснения существа вопроса.

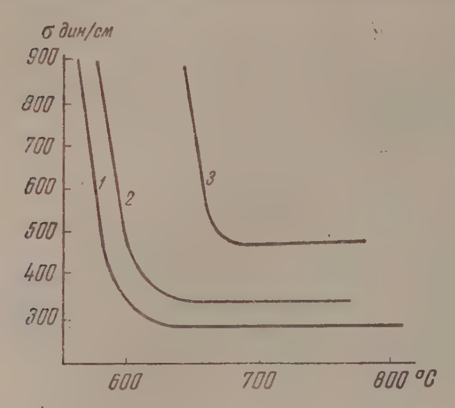


Рис. 1. *1* — Na, K, Pb; *2* — K, Pb; *3* — Na, Ca, Zn — силикатные стекла

Таким образом литературные данные по измерению σ стекла являются противоречивыми. Твердо не установлено, зависит ли σ от температуры и состава стекла.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

В данной работе предлагается новый метод определения поверхностного натяжения стекла и стеклообразных веществ при температуре размягчения, являющийся одним из вариантов метода стягивания.

Идея метода заключается в том, что при нагревании узкого участка стеклянной нити наблюдается стягивание ее в месте нагревания. Зная максимальную силу стягивания, легко подсчитать σ стекла по формуле

$$\sigma = \frac{F_{\text{макс}}}{2\pi r}, \qquad (1)$$

где *r* — радиус стеклянной нити.

Для измерения силы стягивания нити были использованы крутильные весы со стеклянной нитью. Схема представлена на рис. 2, где *1* — деревянный футляр со стеклянными стенками для избежания воздушных токов; *2* — закручиваемая стеклянная нить; *3* — стеклянное коромысло; *4* — зеркальце для отсчета; *5* — электрическая печь; *6* — исследуемый образец (стеклянная нить); *7* — слюдяная коробка.

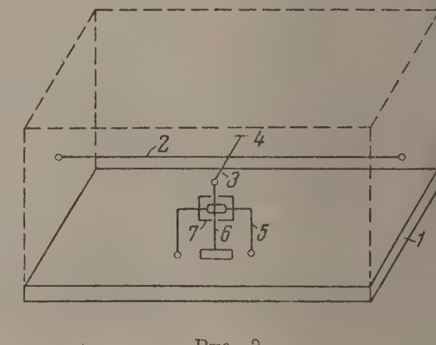


Рис. 2

Крутильными весами, в зависимости от диаметра натянутой нити, можно было измерить силы до 10^{-7}—10^{-9} *Г/мм*. В наших измерениях силы поверхностного натяжения стекла вполне достаточно было чувствительности 10^{-4} *Г/мм*.

Первоначально коромысло весов было уравновешено. Весы были проградуированы разновесами из медной проволоки с известным диаметром. Положение нуля контролировалось при каждом измерении. Нулевое положение весов сохранялось достаточно устойчиво.

В работе использовался зеркальный отсчет для измерения угла поворота коромысла, при этом возможно было обнаружить смещение конца коромысла на 0,01 *мм*.

Образцы в виде тонких стеклянных нитей, диаметром 0,2—0,05 *мм* подвешивались при помощи крючка на одно плечо коромысла. Нижв

онец образца закреплялся неподвижно. При помощи вертикальной печи агревался узкий участок в середине стеклянной нити до размягчения.

По мере размягчения стекла подвижность частиц увеличивается и илы поверхностного натяжения вызывают стягивание стеклянной нити месте нагревания.

Под действием силы поверхностного натяжения коромысло поворачиается. Возникает противодействующая упругая сила, которая все время озрастает, и когда сила поверхностного натяжения становится равной пругой силе кручения, стягивание прекращается. Измеряя максимальую силу кручения и диаметр нити в узкой ее части, легко подсчитать оверхностное натяжение стекла по формуле (1). Наступившее равновесие вляется малоустойчивым, и со временем наблюдается его нарушение, оторое заключается в обрыве стеклянной нити в верхней части в месте тягивания.

Диаметр стеклянной нити измерялся инструментальным микроскопом истемы НМ с точностью до 0,01 *мм*. Максимальная действующая сила пределялась с точностью до 0,1 *мГ*.

Температура в центре печи измерялась термопарой. При включении ечки температура внутри нее устанавливалась в течение 15—20 сек. Масимальная температура в печи достигала 900° С. При этой температуре все текла, которые были использованы, достигали размягчения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения проводились с различными техническими стеклами (соавы неизвестны) при различных температурах. Были использованы ледующие стекла:

1) оконное; 2) № 23; 3) зеркальное; 4) химическое посудное; 5) оптиеское; 6) покровное; 7) натриевое (стекло с большим содержанием киси щелочных металлов).

Были произведены измерения со 150 образцами из различных стекол. оспроизводимость результатов можно считать удовлетворительной. Об том свидетельствует то, что из 30 исследованных бразцов одного сорта стекла с различными диаетрами, при одной температуре получены реультаты, отличающиеся друг от друга не больe чем на 5%.

Результаты, полученные с различными технииескими стеклами при температуре 800° С, приодятся в табл. 2.

Из таблицы видно, что σ стекла зависит от его остава. Повидимому, чем больше процент содеркания окиси щелочных металлов, тем меньше σ.

Данные, полученные нами, совпадают с результатами, которые в литературе приняты, как наиолее достоверные.

Таблица 2

Сорт стекла	σ, $\frac{дин}{см}$
Оптическое	190
Оконное	170
Покровное	160
Натриевое	150
Зеркальное	130

Вычисление σ производилось и другим способом. При стягивании нити оверхность ее уменьшается. При этом силы поверхностного натяжения овершают работу. Зная эту работу и изменение поверхности нити, можно ычислить σ по формуле:

$$\bar{F}\Delta l = \sigma \Delta S,$$

$$\sigma = \frac{\bar{F}\Delta l}{\Delta S}, \quad (2)$$

де Δl — уменьшение длины нити; ΔS — уменьшение поверхности нити; $\bar{F}$ — среднее значение силы, так как противодействующая сила кручения еняется при изменении угла закручивания.

Измерение площади поверхности нити после стягивания производилось приближенным методом суммирования поверхности вращения выходящих и входящих прямоугольников. При этом отрезок длиной $l = 2$ *мм* разбивался на 20 равных частей.

На основании рис. 3 легко получить формулу для измерения площади поверхности нити ΔS

$$\Delta S = 2\pi r (l + \Delta l) - S_0, \tag{3}$$

где S_0 — площадь поверхности вращения утолщенной части нити, равная

$$S_0 = \frac{S_1 + S_2}{2},$$

где S_1 и S_2 — площади поверхности вращения выходящих и входящих прямоугольников.

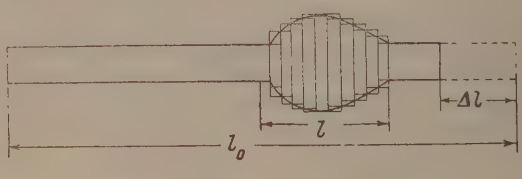


Рис. 3

Вычисление σ стекла этим методом дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными, приведенными в табл. 2.

На рис. 4, 5 представлены фотографии исследуемого образца в различных состояниях: на рис. 4 — форма образца после опыта; на рис. 5 — форма образца в момент обрыва.

Измерения, произведенные при различных значениях температуры в пределах 700—900° С, показали, что σ стекла в области температуры размягчения мало зависит от температуры. Наблюдаемые изменения σ стекла при изменении температуры не превышают предела точности измерения, т. е. 5%.

Можно было предполагать, что стягивание стеклянной нити в нагреваемой области происходит не под действием силы поверхностного натяжения, а под действием веса лежащей выше части нити. Однако вес лежащей выше части составляет всего 0,5—0,8 *мг*, тогда как $F_{макс} = 9$—10 *мг* при диаметре нити, равном 0,15 *мм*. Незначительное влияние веса вышележащей части учитывалось при вычислениях.

Если нижнюю часть стеклянной нити оставить не закрепленной, то при нагревании небольшого среднего участка происходит стягивание всей нижней части нити почти в шарообразную каплю. Это также подтверждает тот факт, что стягивание нити в опыте вызывается силами поверхностного натяжения.

На основании действия силы поверхностного натяжения можно объяснить ряд явлений, наблюдавшихся экспериментально.

В [6] отмечено, что при температурах 400—500° С наблюдается самопроизвольное уменьшение длины стеклянной нити. В течение трех часов при нагревании нити при температуре 500° С величина сжатия составляла около 0,7 *мм* или 0,7% от длины волокна. При уменьшении температуры величина сжатия резко уменьшалась. Авторы объясняют это явление тем, что при формировании волокна в нем остается неустойчивое состояние, соответствующее более высокой температуре. При нагревании волокна происходит уплотнение стекла.

В работе [7] указано, что при нагревании стеклянного капилляра до температуры размягчения стекла наблюдается самопроизвольное умен



Рис. 4

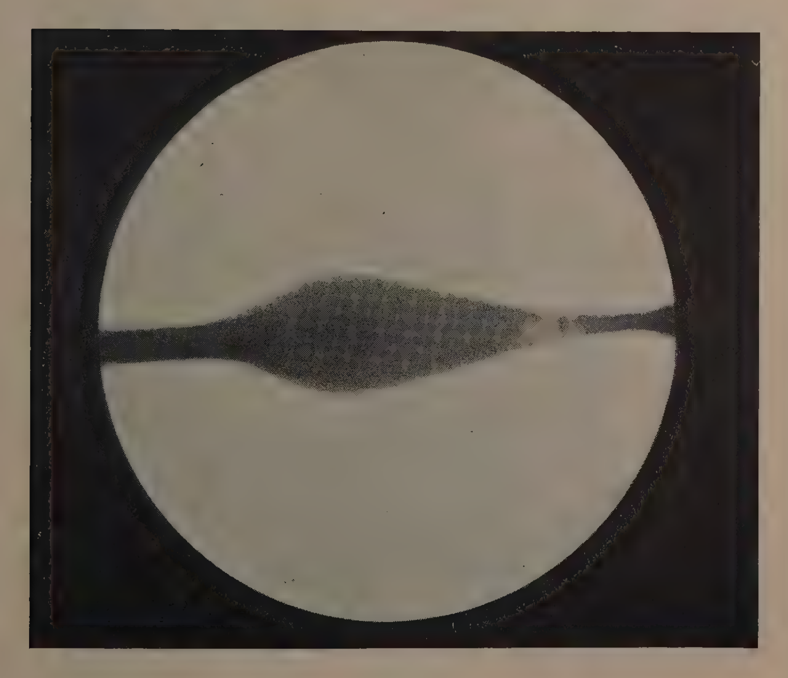


Рис. 5

пение внутреннего диаметра. Уменьшение диаметра капилляра автор объясняет спеканием аморфного стекла.

Повидимому, в этих явлениях важную роль играют силы поверхностного натяжения, стремящиеся сократить поверхность стекла.

ВЫВОДЫ

1. В работе предлагается один из возможных методов определения поверхностного натяжения стекла и стеклообразных веществ при температуре размягчения. Этот метод является вариантом метода стягивания, и при его помощи можно измерить σ стекла в течение нескольких минут.

2. Получены экспериментальные результаты для ряда технических стекол, которые совпадают с наиболее достоверными литературными данными.

3. Поверхностное натяжение стекла зависит от его состава и в области температуры размягчения мало зависит от температуры.

Кабардинский государственный педагогический институт
Нальчик

Поступила
9. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М., 1947.
2. В. Г. Воано, Физико-химические свойства стекла и их зависимость от его состава, Гизлегпром, М.—Л., 1937.
3. Сборник 1, «Химия стекла», ИЛЛ, 1950.
4. Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, М., 1951.
5. В. П. Берденников, Журн. физ. химии, 5, 358, 1934.
6. А. Ф. Зак и Ю. П. Манько, Журн. техн. физики, 24, 1983, 1954.
7. Я. Е. Гегузин, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 49, 4, 119, 1953.

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ИОНОВ СВИНЦА И КАДМИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ KCl И KNO_3 РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, $D_{Cd^{2+}}$ В 0,1 M H_2SO_4. ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЯ ШЕВЧИКА ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ТОКА ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

Я. П. Гохштейн

Настоящая работа посвящена изучению диффузии электролитов в условиях, близких к тем, при которых проводят полярографический анализ. Диффракционным микрометодом определялись коэффициенты диффузии свинца и кадмия в KCl и KNO_3 различной концентрации, а также $D_{Cd^{2+}}$ в 0,1 M H_2SO_4. Полученные значения D сопоставлялись с данными других методов, а также с данными полярографического метода, полученными по уравнению Ганса [1].

Уравнение Ганса, включающее формулы Кутецкого, Мацуда, Камбара и Тахи [2], имеет следующий вид для максимального предельного тока:

$$I_{макс} = 708nD^{1/2}_{ион}\bar{c}m^{2/3}t^{1/6}\,[1 + 39D^{1/2}_{ион}m^{-1/3}t^{1/6} + 3000D_{ион}m^{-2/3}t^{1/3}], \quad (1)$$

где $I_{макс}$ — максимальный предельный диффузионный ток, n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $D_{ион}$ — коэффициент диффузии иона, диффундирующего к поверхности электрода в *см²/сек*, $\bar{c}$ — концентрация в *ммоль/л*, m — количество ртути, вытекающее из капилляра в *мг/сек*, t — период капания ртути.

Средний ток $\overline{I}_{пред}$ получается усреднением на интервале t:

$$\overline{I}_{пред} = \frac{1}{t}\int_0^t (708nD^{1/2}\bar{c}m^{2/3}t^{1/6} + 708\cdot 39n\bar{c}m^{1/3}t^{1/3}D + 3000\cdot 708n\bar{c}t^{1/2}D^{3/2})\,dt$$

Интегрирование дает:

$$1{,}415\cdot 10^6 n\bar{c}t^{1/2}D^{3/2} + 2{,}071\cdot 10^4 n\bar{c}m^{1/3}t^{1/3}D + 607n\bar{c}m^{2/3}t^{1/6}D^{1/2} - \overline{I}_{пред} = 0. \quad (2)$$

Это выражение, представляющее уравнение третьей степени относительно $D^{1/2}$, можно записать следующим образом:

$$D^{3/2} + aD^{2/2} + bD^{1/2} + c = 0, \quad (3)$$

где

$$a = \frac{2{,}071\cdot 10^4}{1{,}415\cdot 10^6}m^{1/3}t^{-1/6} = 1{,}464\cdot 10^{-2}m^{1/3}t^{-1/6};$$

$$b = \frac{607}{1{,}415\cdot 10^6}m^{2/3}t^{-1/3} = 4{,}289\cdot 10^{-4}m^{2/3}t^{-1/3};$$

$$c = -\frac{\overline{I}_{пред}}{1{,}415\cdot 10^6 n\bar{c}t^{1/2}} = -7{,}069\cdot 10^{-7}(n\bar{c})^{-1}t^{-1/2}\,\overline{I}_{пред}.$$

Исследуя уравнение, примем во внимание, что m и t колеблются приблизительно в пределах 0,7—4,5 *мг/сек* и 2—8 сек. Тогда, составляя выражения:

$$\alpha = \frac{\left(b - \frac{a^2}{3}\right)}{3} = 1{,}191 \cdot 10^{-4}\, m^{2/3}\, t^{-1/3}; \qquad (4)$$

$$\beta = \frac{(ab/3) - (2a^3/27) - c}{2} = 9{,}3 \cdot 10^{-7}\, m t^{-1/3} + 3{,}534 \cdot 10^{-7}\, (n\bar{c})^{-1}\, t^{-1/3}\, \bar{I}_{пред}, \qquad (5)$$

получим $\alpha^3 + \beta^2 > 0$, чему соответствует один действительный корень

$$D = \left(\sqrt[3]{\beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha^3}} + \sqrt[3]{\beta - \sqrt{\beta^2 + \alpha^3}} - \frac{a}{3}\right)^2. \qquad (6)$$

ДИФФУЗИЯ Pb^{2+} И Cd^{2+} В ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для вычисления D по уравнению Ганса был поставлен ряд опытов по электролизу растворов свинца в KCl и KNO_3, кадмия в KCl и H_2SO_4. Полярограммы снимались на полярографе Гейровского. Электролиз растворов проводили в отсутствие кислорода воздуха при 25°C. Концентрация желатины в растворе не превышала 0,01%. Результаты определения предельных токов Pb^{2+} и Cd^{2+} приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние различных концентраций KCl и KNO_3 на предельный ток свинца

$\bar{c}_{Pb} = 0{,}2732$ *ммоль/л*; $m = 3{,}76$ *мг/сек*; $t = 3{,}0$ сек.			$\bar{c}_{Pb} = 0{,}1365$ *ммоль/л*; $m = 3{,}47$ *мг/сек*; $t = 2{,}5$ сек.		
Концентрация KCl в *моль/л*	$\bar{I}_{пред}$ μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{\bar{c} m^{2/3} t^{1/6}}$	Концентрация KNO_3 в *моль/л*	$\bar{I}_{пред}$ μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{\bar{c} m^{2/3} t^{1/6}}$
0,01	2,783	3,508	0,01	1,348	3,699
0,05	2,846	3,587	0,05	1,309	3,591
0,1	3,036	3,827	0,1	1,303	3,575
0,5	3,036	3,827	0,5	1,290	~3,54
1	3,036	3,827	1,0	1,280	3,512
2	2,808	3,540	2,0	1,268	3,479
3	2,783	3,508			

Таблица 2

Влияние различных концентраций KCl и 0,1 *M* H_2SO_4 на предельный ток кадмия

$\bar{c}_{Cd} = 1{,}039$ *ммоль/л*; $m = 3{,}72$ *мг/сек*; $t = 2{,}52$ сек.			$\bar{c}_{H_2SO_4} = 0{,}1$ *M*; $m = 3{,}13$ *мг/сек*; $t = 3{,}3$ сек.		
Концентрация KCl в *моль/л*	$\bar{I}_{пред}$ μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{\bar{c} m^{2/3} t^{1/6}}$	Концентрация Cd^{2+} в *ммоль/л*	$\bar{I}_{пред}$ μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{\bar{c} m^{2/3} t^{1/6}}$
0,01	9,690	3,330	1,0	8,286	3,175
0,05	9,639	3,313	0,7	5,576	3,054
0,1	10,04	3,450	0,4	3,289	3,155
0,5	10,30	3,540			
1,0	10,49	3,610			
2,0	11,40	3,920			

Данные табл. 1 и 2 показывают, что природа и концентрация постороннего электролита оказывают значительное влияние на значение предельных токов свинца и кадмия. Влияние KCl различно на $\overline{I}_{пред}$ Pb^{2+} и Cd^{2+}. Начиная с 0,01 до 0,1*M* KCl, наблюдается постепенное возрастание предельного тока, в то время как для Cd^{2+} отмечается уменьшение $\overline{I}_{пред}$. В пределах от 0,1 до 1*M* KCl предельный ток свинца остается практически постоянным, а $\overline{I}_{пред}$ кадмия постепенно увеличивается. Начиная с 2*M* KCl, наблюдается понижение предельного тока свинца, в то время как для Cd^{2+} $\overline{I}_{пред}$ возрастает. Увеличение концентрации KNO_3 в испытуемом растворе приводит к постепенному понижению предельного тока свинца.

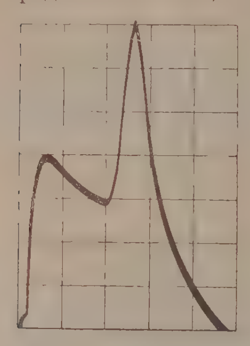


Рис. 1. Осциллограмма свинца в 0,1 *M* KCl

Ввиду значительного влияния концентрации KCl и KNO_3 на значение предельных токов свинца, кадмия, 0,1*M* H_2SO_4 на $\overline{I}_{пред}$ Cd^{2+}, был поставлен ряд опытов по определению коэффициентов диффузии Cd^{2+} и Pb^{2+} дифракционным микрометодом [3] в условиях, близких к тем, в которых проходил электролиз свинца и кадмия.

Для изучения диффузии Pb^{2+} и Cd^{2+} в посторонних электролитах в нижнюю оптическую кювету вносили посторонний электролит, содержащий Pb^{2+} или Cd^{2+}. Концентрация свинца составляла от 0,5 до 2,4 *ммоль/л*, а кадмия от 0,5 до 4,8 *ммоль/л*. В верхнюю кювету помещали раствор индифферентного электролита такой концентрации, которая обеспечивала одинаковую концентрацию одного из ионов, составляющих посторонний электролит как в нижней, так и в верхней кюветах. Но значительный избыток в верхней части канала другого иона, составляющего индифферентный электролит, не может значительно повлиять на диффузию интересующего иона, так как избыточная концентрация одного из ионов постороннего электролита при данном сечении канала не давала дифракционной картины, даже после длительного промежутка времени вследствие малого изменения показателя преломления (сечение канала 25 × 2 *мм* по ходу светового луча). Оценка влияния избыточной концентрации одного из ионов, составляющих посторонний электролит, выражается величиной от 0,03 до 0,06% от значения реального *D*.

Расчет коэффициентов диффузии проводился по формуле (12), приведенной на стр. 229 предыдущей статьи [3].

Таблица 3

Коэффициенты диффузии Pb^{2+} в водных растворах KCl при 25° С

Концентрация KCl в *моль/л*	$D_{Pb^{2+}} \cdot 10^6$ *см²/сек*					
	Дифракц. микрометод [3]	Метод пористой перегородки [4]	Полярографический метод [1]	Полярографический метод [5]	Капиллярный метод [6]	Нерист…
0,01	7,11	—	7,13	8,99	—	9,8…
0,05	7,20	—	7,40	8,79	—	9,8…
0,1	8,12	7,5	8,24	8,65	9,70	9,8…
0,5	8,03	—	8,24	9,13	—	9,8…
1,0	8,06	—	8,24	9,23	10,01	9,8…
2,0	7,16	—	7,24	8,80	9,37	9,8…
3,0	7,06	—	7,13	8,14	8,59	9,8…

В табл. 3, 4 и 5 приведены значения коэффициентов диффузии Pb^{2+} и Cd^{2+} в посторонних электролитах, полученных различными методами. Как видно, данные диффракционного микрометода очень близки к полярографическим данным, вычисленным при помощи уравнения Ганса. Отклонение между значениями D составляет около 2,6%. Коэффициент диффузии свинца в 0,1 M KCl, найденный Ралфсом [4], расходится с значением диффракционного микрометода и D полярографического метода

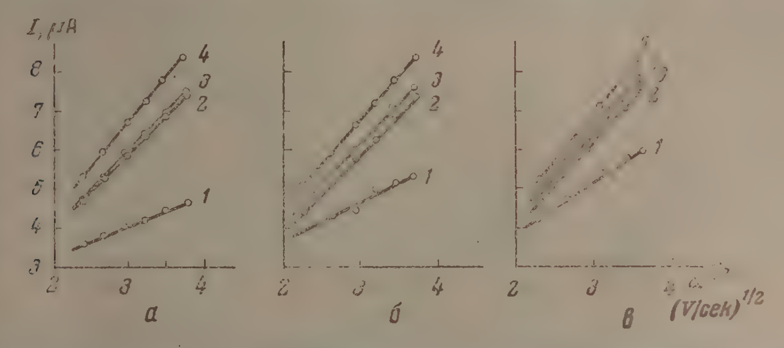


Рис. 2. Влияние скорости изменения потенциала на величину максимального тока свинца в KCl различной концентрации: *а* — 0,01 M KCl (m = = 0,208 *мг/сек*, t = 21,3 сек.); *б* — 0,05 M KCl (m = 0,208 *мг/сек.*, t = =21,5 сек.); *в* — 0,1 M KCl (m = 0,208 *мг/сек*, t = 20,7 сек.); c_{Pb} = 0,0546 *ммоль/л*; *1* — экспериментальная кривая; *2* и *3* — теоретические кривые по D_{Pb} Гохштейна и Ганса, *4* — по D_{Pb} Штакельберга; *5* — по D_{Pb} Ванга

Ганса [1] почти на 8,3—9,7%. Данные Гохштейна [3] и Ганса [1] расходятся с D, полученными полярографическим методом по уравнению Стрелова и Штакельберга [8] до 22% и с капиллярным методом до 30%.

Таблица 4

Коэффициенты диффузии Pb^{2+} в водных растворах KNO_3 при 25° С

Концентрация KNO_3, в *моль/л*	$D_{Pb^{2+}} \cdot 10^6$ *см²/сек*				
	Диффракционный микрометод [3]	Метод пористой перегородки [4]	Полярографический метод [1]	Полярографический метод [5]	Нернст
0,01	7,48	—	7,73	8,76	9,8
0,05	7,24	—	7,30	8,41	9,8
0,1	7,10	7,5	7,26	8,28	9,8
0,5	6,90	—	7,19	—	9,8
1,0	6,82	6,70	7,13	8,02	9,8
2,0	6,60	—	6,92	7,80	9,8

Табл. 4 показывает, что данные диффракционного микрометода совпадают (с точностью до 4—5%) с данными полярографического метода по уравнению Ганса и расходятся с данными Штакельберга (до 18%). Коэффициенты диффузии Pb, найденные Ралфсом, очень близки к значениям D, полученным путем расчета по уравнению Ганса и диффракционным микрометодом; отклонения между ними не превышают 6%.

Таблица 5

Коэффициенты диффузии Cd^{2+} в водных растворах KCl и 0,1 *М* H_2SO_4 при 25°
$D_{Cd^{2+}}$ (по Нернсту = 7,2 · 10^{-6} *см²/сек* в H_2SO_4

Концентрация KCl в *моль/л*	$D_{Cd^{2+}} \cdot 10^6$ *см²/сек.* Диффракц. микрометод [3]	Метод пористой перегородки [4]	Полярографический метод [1]	Полярографический метод [5]	Твердые электроды [7]	Концентрация, *моль/л*	Диффракционный метод [3]	[1]	[9]
0,01	6,58	—	6,45	7,15	—	0,1	5,53	5,66	7,2
0,05	6,20	—	6,39	7,15	—	0,1	5,38	5,43	7,2
0,1	6,58	7,00	6,71	7,16	7,6	0,1	5,42	5,71	7,2
0,5	6,75	—	6,86	7,56	—				
1,0	7,16	—	7,13	7,89					
2,0	8,52	—	8,58	8,03					

Данные табл. 5 иллюстрируют удовлетворительное согласие между *D* вычисленными по уравнению Ганса и найденными диффракционным микро методом. Коэффициенты диффузии Cd^{2+}, вычисленные по уравнени

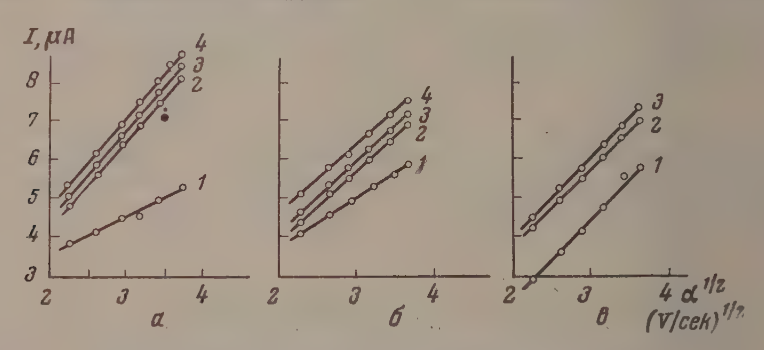


Рис. 3. Влияние скорости изменения потенциала на величину максимального тока свинца в KNO_3, различной концентрации: *а* = 0,01 *М* KNO_3 (*m* = 0,218 *мг/сек*, *t* = 21,4 *сек.*); *б* = 0,1*М* KNO_3 (*m* = 0,218 *мг/сек.* *t* = 19,4 *сек.*); *в* — 0,5 *М* KNO_3 (*m* =0,246 *мг/сек*, *t* = 16,6 сек.); c_{Pb} = 0,0546 *ммоль/л.* Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.

Стрелова и Штакельберга [8], отличаются от *D*, полученных при помощ уравнения Ганса. Реальный коэффициент диффузии Cd^{2+} в 0,1 *М* H_2SO_4 намного ниже значения $D_{Cd^{2+}}$, приведенного в работе Влчека[9] пр сопоставлении теоретической и экспериментальной кривой I—y (I — кон станта диффузионного тока, а $y = m^{1/3}t^{1/6}$).

ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЯ ШЕВЧИКА ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ТОКА ОСЦИЛЛО ГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ Pb^{2+} И Cd^{2+} В KCl И KNO_3 РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИ

Уравнение Шевчика [10], выведенное для обратимых процессов, мо жет быть проверено при помощи коэффициентов диффузии, найденны различными методами. Такое сопоставление даст возможность выяснит какие значения *D* являются достоверными и насколько правильно эт уравнение описывает процесс, происходящий у капельного ртутного элект рода, на который подается пилообразное напряжение.

Уравнение Шевчика имеет следующий вид:

$$I_{\text{макс}} = 1843\, n^{3/2} m^{2/3} t^{2/3} D^{1/2}_{\text{ион}}\, \alpha^{1/2} c \text{ (микроампер)}, \qquad (7)$$

где $I_{\text{макс}}$ — максимальный ток, протекающий через полярографическую ячейку, α — скорость изменения потенциала в V/сек. Остальные символы в выражении (7) имеют те же обозначения, что и в уравнении (1). Коэффициент 1843 соответствует температуре 25° С. Скорость изменения накладываемого потенциала α на ячейку определяется как произведение амплитуды пилообразного напряжения ($E_{\sim}$) на частоту генератора развертки ν.

С целью проверки уравнения Шевчика был поставлен ряд опытов по изучению влияния скорости изменения потенциала на величину максимального тока свинца и кадмия в растворах KCl и KNO_3 различной концентрации. Работа производилась на осциллографическом полярографе, сконструированном в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР им. В. И. Вернадского [11]. Электролиз исследуемых растворов проводился в кварцевых электролизерах в отсутствие кислорода воздуха при 25° С. Электролитическая ячейка имела катод из медленно капающей ртути с периодом капания 16—22 сек. и насыщенный каломельный электрод. Осциллографические кривые регистрировались для одной ртутной капли максимальной поверхности за несколько долей секунды до ее отрыва, когда величина максимального тока оставалась практически постоянной. Типичная осциллограмма свинца в 0,1 *M* KCl представлена на рис. 1. Слева виден резкий подъем кривой, вызванный током заряжения поверхности ртути и формой подаваемого на электролитическую ячейку импульса. Отчетливая волна свинца возникает при — 0,43 V, относительно н. к. э. Экспериментальные значения $I_{\text{макс}}$ для Pb^{2+} и Cd^{2+} отвечают тому случаю, когда очередное возрастание напряжения начиналось сразу же после резкого спада предыдущего импульса. Такой способ подачи напряжения на электроды ячейки мы называем пилообразным методом в отличие от импульсного метода, при котором импульс накладывается на электролизер с некоторой задержкой после начала образования ртутной капли. Результаты вычисления и экспериментальные данные представлены графически на рис. 2, 3 и 4.

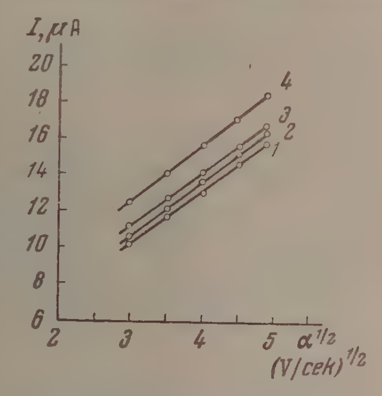


Рис. 4. Влияние скорости изменения потенциала $I_{\text{макс}}$ Cd^{2+} в 1 *M* KCl ($m = 0{,}204$ *мг/сек*, $t = 23{,}4$ *сек*); $c_{Cd} = 0{,}1$ *ммоль/л*. Обозначения кривых те же, что и на рис 2

Постановка в уравнение Шевчика коэффициентов диффузии по Гансу, Штакельбергу, а также *D*, определенного микрометодом, может служить для сравнения уравнений Ганса и Штакельберга. Уравнение Ганса дает коэффициенты диффузии, более близкие к достоверным; кроме того, оно обнаруживает закономерное отклонение уравнения Шевчика от экспериментальных данных, что указывает на его неполноту. Отклонения экспериментальных данных от вычисленных значений по уравнению Шевчика вызваны тем, что не учитывалось изменение импеданса ячейки и при выводе формулы для максимального тока использовалось дифференциальное уравнение линейной диффузии вместо уравнения сферической диффузии, не учитывались экранировка капилляром и скорость отвода продуктов реакции от поверхности ртутной капли при пилообразном методе. При импульсном методе наблюдается лучшее согласие между экспериментальными данными и вычисленными по уравнению Шевчика.

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд значений коэффициентов диффузии Pb^{2+} и Cd^{2+} в KCl и KNO_3 различной концентрации и сопоставлены с D по формуле Ганса, Стрелова и Штакельберга, а также с D, полученными капиллярным методом.

2. Вычисленные значения $D_{Pb^{2+}}$ и $D_{Cd^{2+}}$ при помощи уравнения Ганса хорошо согласуются с данными диффракционного микрометода и значительно расходятся с коэффициентами диффузии по формуле Стрелова и Штакельберга и с данными капиллярного метода.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила
13. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hans, W. Henneu. E. Meurer, Z. f. Elektrochem., 58, 836, 1954.
2. J. Koutecky, Geskoslovensky Gas. fys., 2, 117, 1952; T. Kambara a. I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan. 25., 284, 1952; H. Matsuda, Bull. Chem. Sos. Japan., 26, 342, 1953.
3. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952; 28, 1417, 1954.
4. Z. Charles Rulfs, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2071, 1954.
5. M. V. Stackelberg, M. Pilgramu, V. Toome, Z. f. Elektrochem., 57, 342 1953.
6. Jui H. Wang, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 1528, 1584, 1954
7. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Журн. физ. химии, 24, 1486, 1950.
8. H. Strehlow u. M. V. Stackelberg. Z. f. Electrochem., 54, 51, 1950.
9. A. A. Vlcek, Chem. Listy, 47, 1440, 1953.
10. A. Sevcik, Collection Czechoslov. Chem. Communs., 13, 349, 1948.
11. Я. П. Гохштейн и Ю. А. Сурков, Журн. анал. химии, 8, 323, 1953.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов и О. А. Клюева

Рентгеноструктурные исследования соединений, содержащих поли-ептидные цепи, показали, что эти цепи могут быть вытянутыми (β-форма) ли изогнутыми (α-форма) [1—4].

Конфигурация изогнутых цепей не одинакова для различных веществ игзагообразная, спиральная) [2]. Образование изогнутых цепей, оче-идно, осуществляется за счет водородных связей C=O... H—N< в са-ой полипептидной цепи. Однако рентгеноструктурный метод не дает епосредственного указания на существование водородной связи внутри епей и между ними. В связи с этим следует отметить замечание Дж. Д. Бер-ала: «Существенно новым представляется установление того факта, что аряду с пептидной связью витки спирали в молекуле соединены внутрен-ими водородными связями между группами N—H и C=O в самой пептид-ой связи» [2].

Инфракрасные спектры поглощения, как известно, позволяют одно-начно решить вопрос о наличии водородных связей в полипептидных епях.

Окончательное решение вопроса о типах водородных связей в молекуле озможно лишь на основе сопоставления данных о колебательных спект-ах и данных рентгеноструктурного анализа и других методов. Особенно ажно это сопоставление для решения вопроса о типах водородных свя-ей в высокомолекулярных соединениях. В этом случае ориентация пеп-идных групп определяется не только их природой, но и характером аковки цепей как целого. В рассматриваемом случае при анализе спект-ов высокомолекулярных веществ нельзя механически использовать дан-ые инфракрасных спектров поглощения, полученные при изучении низко-олекулярных соединений. Однако это не значит, что нельзя использо-ать характерные частоты для пептидных группировок, полученные для изкомолекулярных соединений, при анализе спектров высокомолекуляр-ых соединений. В настоящее время на большом числе соединений твердо становлено существование

$$\textit{цис}\ -\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}-= \quad \text{и} \quad \textit{транс}\ -\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-$$

онфигурации пептидной группы. Частоты валентных колебаний групп —H.., участвующих в образовании водородных связей ассоциатов, соот-етствующих *цис*- и *транс*-расположению пептидных групп, имеют для раз-ых соединений значения: 3060—3100 $см^{-1}$ и 3275—3330 $см^{-1}$. Литера-ура по этим вопросам указана частично в работах [5—7], а также в атье [8]. Наряду с этими основными частотами в спектрах низко-олекулярных соединений, например дикетопиперазина и ε-капролак-ма, имеются еще другие частоты, отвечающие иным формам ассоциации олекул.

В спектре твердого дикетопиперазина в области частот валентных коле-аний групп N—H... наблюдаются полосы 3065, 3140, 3173, 3210, 3300 $см^{-1}$.

Последние четыре полосы обнаруживаются с малой интенсивностью.

В спектре паров дикетопиперазина при 140—150°С и давлении 10^{-3} *мм* рт. ст. наблюдаются полосы 3075 и 3415 $см^{-1}$. При повышении температуры полоса 3075 $см^{-1}$ почти исчезает. На основании фактов, приведенных в наших работах [6, 7], а также рентгеноструктурных [9] и электронографических [10] данных, можно считать, что полоса 3065 $см^{-1}$ отвечает валентному колебанию групп N—H... в пептидном двойнике. Полоса 3415 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям свободной группы N—H. В спектре твердого ε-капролактама в указанной области спектра также наблюдаются несколько полос 3086, 3220 и 3304 $см^{-1}$. Все три полосы наблюдаются с большой интенсивностью. В спектрах разбавленных растворов ε-капролактама в четыреххлористом углероде полосы с частотами 3080 и 3220 $см^{-1}$ обнаруживаются с большой интенсивностью, а полоса 3310 $см^{-1}$ наблюдается с малой интенсивностью. В спектрах паров ε-капролактама при 200°С наблюдается с большой интенсивностью полоса 3415 $см^{-1}$ и с малой интенсивностью полосы 3100 и 3225 $см^{-1}$. При повышении температуры две последние полосы почти исчезают. Полоса с частотой 3415 $см^{-1}$ несомненно принадлежит валентному колебанию свободной группы пептидной группировки —CO—NH. Следует отметить, что в некоторых работах совершенно необоснованно валентному колебанию свободных групп приписывалась полоса 3330 $см^{-1}$. Как же следует истолковать появление полосы 3220 $см^{-1}$ в спектре ε-капролактама? Наши криоскопические измерения растворов ε-капролактама в бензоле указывают на возможность существования циклических ассоциатов, образованных не только из двух ($\nu_{NH} = 3080$ $см^{-1}$), но и из трех молекул ($\nu_{NH} = 3220$ $см^{-1}$).

Поэтому мы считаем, что полоса 3220 $см^{-1}$ в спектре ε-капролактама соответствует валентным колебаниям групп N—H..., участвующих в образовании циклического ассоциата, образованного из трех молекул. Вопрос об отнесении полос в спектрах низкомолекулярных соединений более подробно будет рассмотрен в другой работе.

Полоса с частотой 3210 $см^{-1}$ также наблюдается в спектре высокомолекулярного соединения ε-кератина [7, 8]. Однако такое совпадение частот, наблюдаемых в низко- и высокомолекулярных соединениях, не является доказательством существования тождественных или даже сходных структур в этих соединениях. Только на основании определенного соответствия между данными колебательных спектров высокомолекулярных полипептидных соединений и данными рентгеноструктурного и других методов относительно строения и общей ориентации их цепей можно сделать правильное отнесение полос в инфракрасном спектре поглощения. В наших работах [6, 7] на основании именно этого принципа и решается вопрос об отнесении частот валентных колебаний групп N—H... Как известно, рентгеноструктурными исследованиями Астбюри [3] было установлено, что полипептидная цепь α-кератина является изогнутой (α-форма). Поэтому совершенно естественно считать, что основная полоса с частотой 3210 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре поглощения α-кератина принадлежит валентным колебаниям групп N—H, участвующих в образовании водородной связи в самой полипептидной цепи [7]. В инфракрасных спектрах волокон шерсти (рис. 2), которые измерены в этой работе впервые, полоса 3210 $см^{-1}$ также является основной. Известно, что волокна шерсти состоят в основном из α-кератина, и поэтому полоса 3210 $см^{-1}$ обнаруживается с большой интенсивностью.

В натуральном шелке и чистом фиброине, как известно по рентгеноструктурным работам [1, 3, 4], полипептидные цепи являются вытянутыми (β-форма). Поэтому в инфракрасных спектрах поглощения шелка и фиброина мы обнаруживаем отсутствие полосы 3210 $см^{-1}$ и наличие полос 3080 и 3300 $см^{-1}$, характеризующих валентные колебания групп N—H вытянутых полипептидных цепей, участвующих в образовании водородных связей между ними при *цис*- и *транс*-расположении пептидных групп (см. рис. 2).

Таким образом имеется полное соответствие между данными рентге-оструктурного анализа и метода инфракрасных спектров поглощения, оторый непосредственно фиксирует водородную связь в самой полипеп-идной цепи. Необходимо отметить, что перераспределение водородных вязей при изменении структуры цепи сопровождается изменением общей нтенсивности поглощения в области валентных колебаний групп N—H. 'то объясняется тем, что интенсивность полос групп N—H, участвующих различных типах связей, не одинакова. Полоса группы N—H внутримо-екулярной водородной связи (в цепи) имеет меньшую интенсивность,

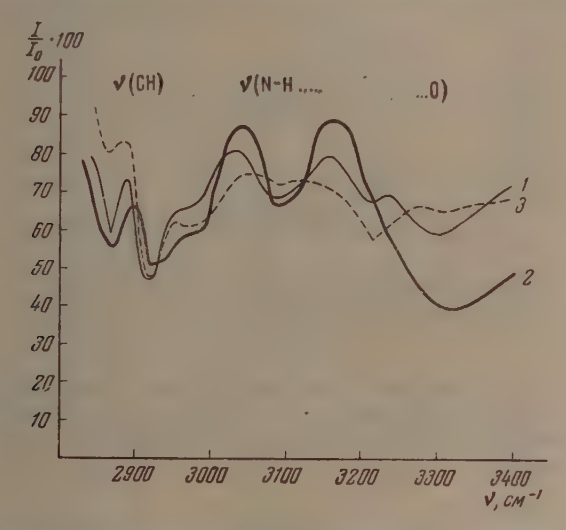


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения полиамидов: *1* — невытянутого капронового волокна; *2* — вытянутого капронового волокна; *3* — α-кератина

оэтому с ее ростом падает общая интенсивность поглощения в этой об-асти спектра.

В работе [11] было сделано предположение, что синтетические поли-миды также могут иметь различную форму цепи (α, β). Методом инфра-расных спектров поглощения в работах [6, 7] было показано наличие рех типов водородных связей, существование которых определенным об-азом связано с формой полипептидной цепи. Для вытянутых волокон становлено наличие двух возможных расположений пептидных групп:

$$\textit{транс}\ -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}- \qquad \text{и} \qquad \textit{цис}\ -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-$$

Определены характеристические частоты валентных колебаний групп I—H, участвующих в образовании водородных связей, отвечающих тим конфигурациям, соответственно 3300 и 3080 $см^{-1}$ (рис. 1). В спектрах евытянутых волокон, в которых часть групп N—H и C = O образует одородную связь в самой пептидной цепи, найдена еще одна полоса, твечающая валентному колебанию групп N—H с частотой, равной 210 $см^{-1}$. Таким образом инфракрасные спектры поглощения позволяют удить о характере полипептидной цепи: вытянутой (β) или изогнутой ‹). Это имеет также важное значение для решения вопроса о структуре

белков и ее изменениях под влиянием различных факторов. Спектры белков коллагена и проколлагена, полученные одним из нас, также находятся в согласии с приведенными данными. Следует особо отметить, что

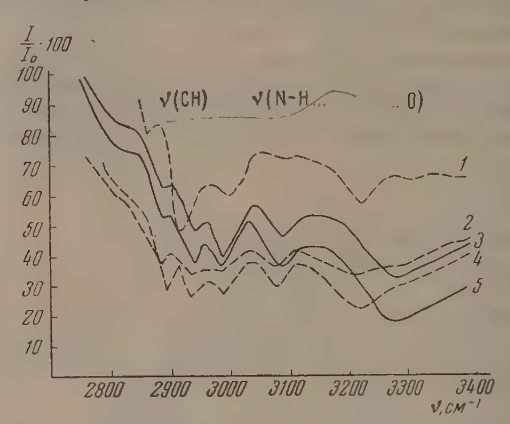


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения полиамидов: *1* — α-кератина; *2* — *4* —волокон шерсти; *3* — чистого фиброина; *5* — натурального шелка

«волокнистое» состояние как синтетических, так и природных полиамидов существенно отличается по своей физической структуре от их «неволокнистого» состояния. Все наши измерения относятся к волокнистому состоянию полиамидов.

ВЫВОДЫ

На основании сопоставления инфракрасных спектров поглощения синтетических и природных полиамидов α-кератина, шерсти, фиброина, натурального шелка установлены полосы валентных колебаний полипептидных групп, участвующих в образовании водородных связей в вытянутых (β) и изогнутых (α) полипептидных цепях. Полоса 3210 $см^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям групп N—H... изогнутых (α) цепей, внутри которых с их участием образуются водородные связи. Полосы 3330 и 3080 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп N—H... полипептидных цепей, в которых они образуют два типа водородных связей при *транс-* и *цис-*расположении N—H- и C=O-групп.

В вытянутых (β) полипептидных цепях последние частоты являются основными, а в изогнутых (α) цепях кроме этих полос обязательно наличие полосы с частотой ~3210 $см^{-1}$. Указанное отнесение полос валентных колебаний групп находится в полном соответствии с рентгеноструктурными данными для исследованных веществ, а также с данными одного из нас [12] по исследованию дифференциальных теплот растворения соответствующих объектов. Таким образом метод инфракрасных спектров поглощения с учетом данных рентгеноструктурного анализа позволяет определить особенности строения полипептидной цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт искусственного волокна
Москва

Поступила
16. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Marsh, R. Corey, L. Pauling, Biochim. et biophys. Acta, **16**, 1, 1955.
2. Дж. Д. Бернал, Успехи химии, **19**, 401, 1950.
3. В. Т. Астбюри, Основы учения о структуре текстильных волокон, Гизлегпром, 1936.

4. Н. С. Андреева и В. И. Иверонова, ДАН, 101, 111, 1955.
5. Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин и С. П. Макарьева, ДАН, 87, 1009, 1952.
6. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, ДАН, 94, 717, 1954.
7. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов и С. П. Макарьева, ДАН, 97, 711, 1954.
8. E. Katchalski, Advances in Protein Chemistry, 6, 123, 1951.
9. R. B. Corey, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2759, 1940.
0. Б. И. Вайнштейн, Журн. физ. химии, 29, 372, 1955.
1. Н. В. Михайлов, Н. В. Нечаева и В. О. Клесман, Доклады на 7-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1952.
2. Н. В. Михайлов, З. З. Файнберг, Коллоидн. журн., 18, 2, 1956.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАНА С УГЛЕВОДОРОДАМИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП

Я. Д. Саввина и А. С. Великовский

Равновесие жидкость — пар в бинарных и тем более тройных системах углеводородов изучено весьма ограниченно, что связано со значительной трудоемкостью проведения этих определений.

Наиболее изучены системы, в которые входит метан и парафиновые углеводороды. Лучшими в этой области являются работы Сэджа и Леси с сотрудниками, которые исследовали эту зависимость в широком интервале температур и давлений для систем: метан—пропан [1], метан—н-бутан [2], метан—н-пентан [3], метан—н-декан [4] и тройные системы метан—н-бутан—н-декан [5], метан — пропан—н-пентан [6]. Системы метан—н-гексан, метан—н-гептан изучены Буммером и Джонсоном [7,8] лишь для трех температур. Система метан — этан исследована Руэманом [9]. Из систем метана с парафиновыми углеводородами изомерного строения подверглась изучению в указанном направлении лишь система метан — изобутан [10]. Изучалось и некоторое число бинарных и тройных систем метана с непредельными углеводородами [11, 12].

Фактически совершенно не были изучены системы метана с нафтеновыми и ароматическими углеводородами, если не считать работу Элбишлеви и Спенсера [13] для двух бинарных систем метана с ароматическим углеводородами при одной лишь температуре (65°C), но и эти данные неверны при высоких давлениях и в расчет приниматься не могут.

По указанной причине нами была изучена зависимость давление — состав для нескольких бинарных систем, в которые наряду с метаном входят не только парафиновые, но и ароматические и нафтеновые углеводороды. Это дало возможность произвести их сопоставление.

Критерием для выбора углеводородов были приняты: 1) одинаковая температура кипения, 2) одинаковые критические температуры, 3) одинаковое число атомов углерода в молекуле.

Из углеводородов, обладающих почти одинаковой температурой кипения, были выбраны: 2, 2, 3-триметилбутан (т. кип. 80,9° С), циклогексан (т. кип. 80,0° С), бензол (т. кип. 80,1° С). Из углеводородов, обладающих почти одинаковыми критическими температурами, были выбраны н-нонан ($t_{кр}$ 322,8° С) и толуол ($t_{кр}$ 320,6° С). Третьему условию отвечают н-гексан, циклогексан и бензол.

Описанные в литературе исследования фазовых равновесий проводились на аппаратуре, требующей использования ртути, работа с которой нежелательна по ряду причин. Поэтому нами была разработана схема аппаратуры без применения ртути [14], приведенная на рис. 1.

Равновесие в этой системе достигается в сосуде *1*, имеющем объем 600 *мл*. Сосуд *1* снабжен термостатирующей рубашкой. Качательное движение сосуду сообщается электромотором. Для сжатия газа выше 120 *атм* применяется механическая глицериновая поджимка *2*. Для освобождения метана от влаги и глицерина, растворенного в газе, а также механически занесенного вместе с газом, сжатый газ пропускается через осушитель высокого давления *3*, наполненный силикагелем. Осушитель *3* является одновременно промежуточной емкостью, в которой хранится газ при давлении до 450 *атм*.

Газ из баллона *4* поступает в поджимку *2*. Из напорного бачка *5* подается глицерин на прием масляного насоса *6*. Насос *6* перекачивает глицерин в поджимку *2* и сжимает находящийся в ней газ. Давление в поджимке показывает манометр *13*. При открытии вентилей сжатый газ посту-

ает в осушитель *3*, а глицерин переводится из поджимки *2* в напорный бачок *5*.

До начала опыта сосуд равновесия *1* и всю коммуникацию откачивали масляным вакуумным насосом до остаточного давления 2 *мм* рт. ст. Затем

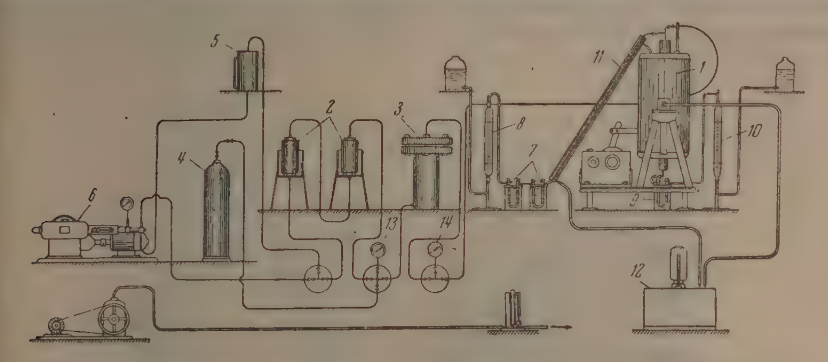


Рис. 1. Схема установки для исследования фазовых равновесий углеводородов

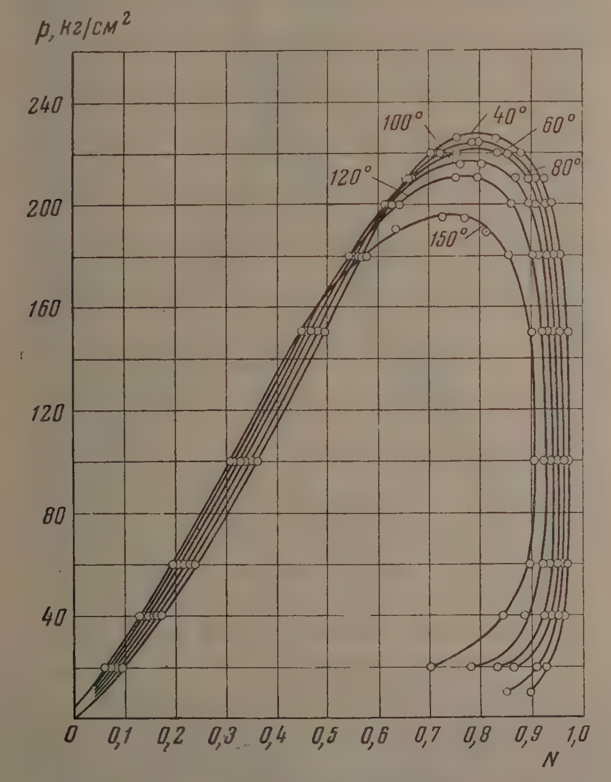


Рис. 2. Фазовые равновесия системы метан—2,2,3-триметилбутан

Сосуд *1* наполовину заполняли жидким углеводородом. Необходимую температуру в сосуде равновесия поддерживали при помощи ультратермостата *12*. После достижения необходимой температуры в сосуде *1* создавали требуемое давление газа посредством вывода его из осушителя *3*. Дав-

ление в сосуде *1* определялось манометром *14*. В зависимости от давления пользовались образцовыми манометрами на 100, 300 и 500 *кг/см²*, которые периодически проверялись грузовым прессом. Были проведены опыты с целью выяснения влияния времени перемешивания на установление равновесия. О достижении равновесия судили по постоянству давления в сосуде *1*. Опыты показали, что для установления равновесия доста-

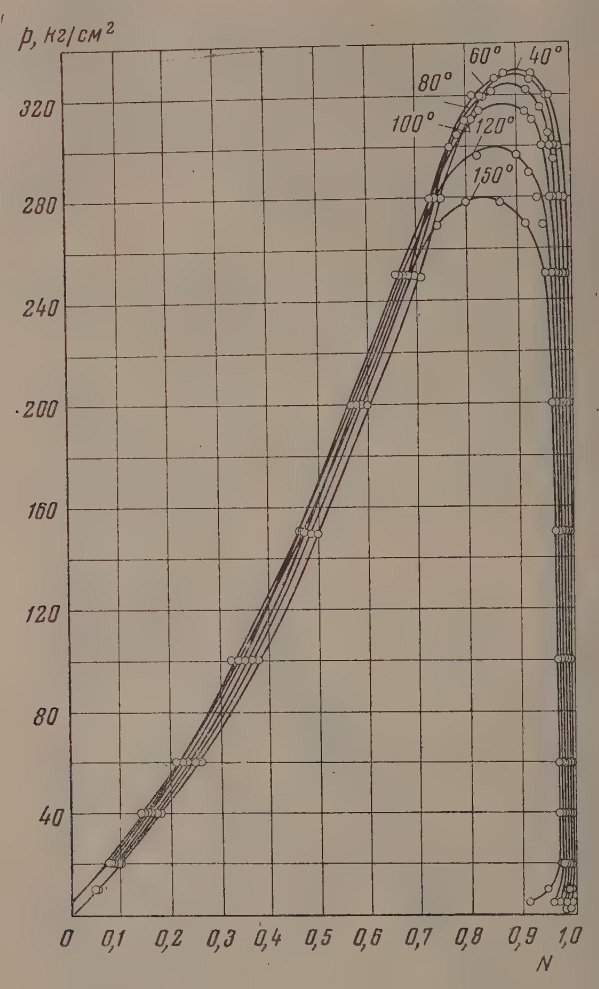


Рис. 3. Фазовые равновесия системы метан—н-нонан

точно 20 мин. для жидкой и 30 мин. для газовой фазы. Для полной уверенности в достижении равновесия содержимое сосуда *1* перемешивали в течение 50—60 мин. После этого сосуд устанавливался в вертикальном положении и из него отбирали пробы газовой и жидкой фаз для анализа. При определении состава газовой фазы отбор и анализ пробы производили следующим образом: при незначительном открытии вентиля газ, насыщенный жидким углеводородом, медленно выпускался из сосуда. В двух U-образных стеклянных трубках *7*, находящихся в охлаждающей смеси углекислоты с ацетоном, растворенный в метане жидкий углеводород полностью задерживался. Свободный от паров жидкости метан собирался в газовой бюретке *8*, где его количество определяли по объему.

объем газа и вес сконденсированного жидкого углеводорода определяли состав газовой фазы. Во избежание конденсации паров жидкого углеводорода при отборе газовой фазы верхняя головка сосуда *1* была покрыта асбестом, а соединительная трубка *11* по всей своей длине, заключенная в латунный кожух, обогревалась непрерывно циркулирующей водой (или глицерином) из термостата *12*.

При определении состава жидкой фазы в сосуде *1* создавали первоначальное давление путем подачи в него газа из осушителя. По достижении

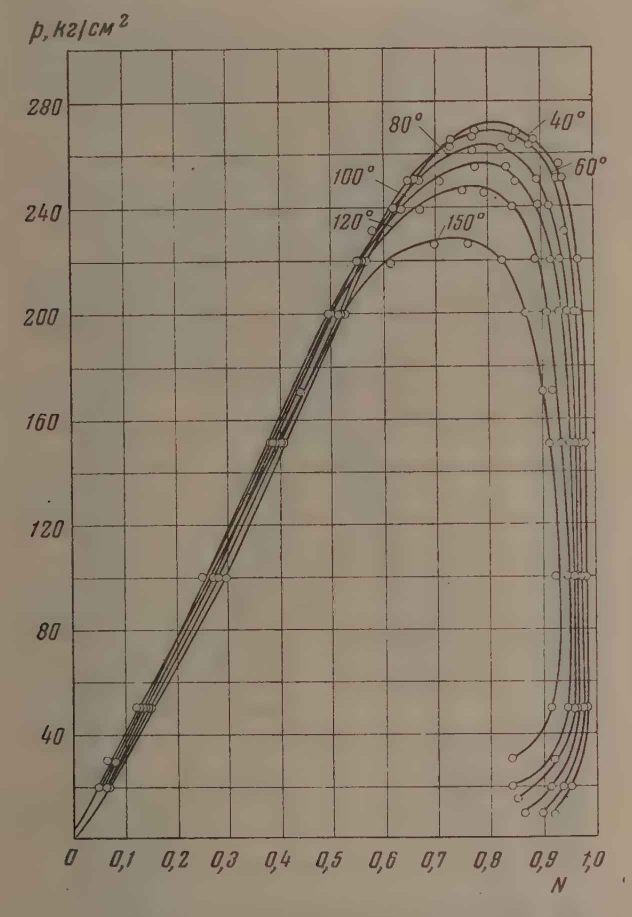


Рис. 4. Фазовые равновесия системы метан—циклогексан

равновесия производили отбор и анализ следующим образом: дросселировали некоторое количество жидкости из сосуда в стеклянный приемник *9*, находящийся в охлаждающей смеси, и ее количество определяли взвешиванием. Выделившийся из жидкости растворенный в ней газ собирали в газовой бюретке *10*, где его количество определяли по объему. Весом жидкого углеводорода и количеством выделившегося газа определяли состав жидкой фазы.

Этот метод исследования фазовых равновесий является статическим. Его основным недостатком является снижение давления при отборе пробы для анализа. Поэтому методика была разработана таким образом, что для анализа требовалась относительно небольшая проба. Изъятие ее из системы не сказывалось заметно на падении давления в сосуде равновесия и,

следовательно, на получаемых результатах. При отборе малых проб газа в них содержалось во многих случаях менее 0,02 *г* жидкого углеводорода, конденсировавшегося в U-образных трубках. При взвешивании столь малого количества продукта обычным образом ошибка в определении состава газовой фазы составляла до 60% за счет разности в весе метана и воздуха в объеме трубки. Поэтому взвешивание во всех случаях производилось в среде метана.

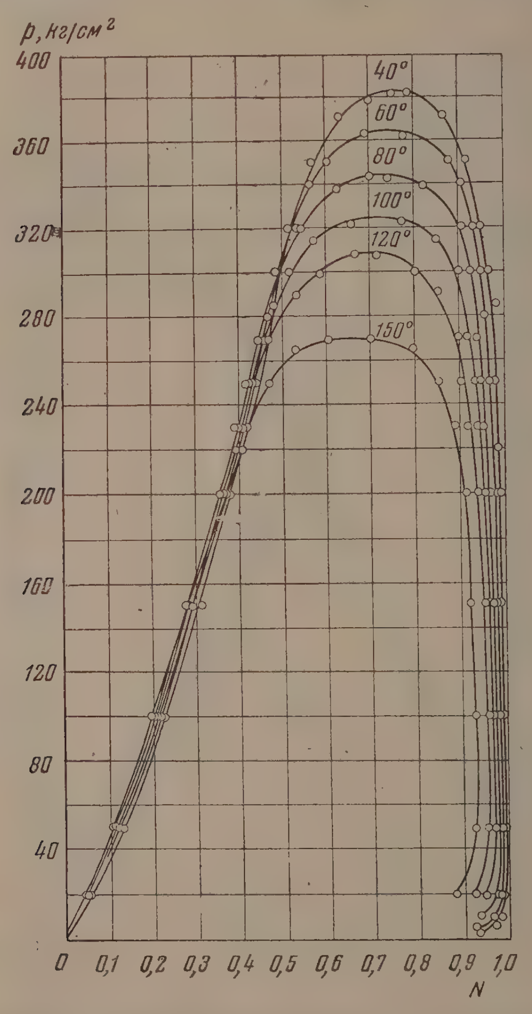


Рис. 5. Фазовые равновесия системы метан — бензол

Результаты, получаемые по разработанному нами методу, близко совпадают с данными Сэджа и Леси [3], полученными ими на аппаратуре с применением ртути. На рис. 2 и следующих на оси абсцисс откладывается мольная доля метана (N), а на оси ординат давление (p) в *кг/см²*.

Подлежащие исследованию образцы углеводородов были проанализированы и тщательно очищены (сушились, подвергались ректификационной перегонке; бензол многократно вымораживался). Константы очищенных образцов углеводородов сопоставлены с литературными данными в таблице (см. стр. 1603)

Метан был взят из Мелитопольского газового месторождения. Содержание углекислоты в нем составляло 0,39%, в нем присутствовали следы азота и кислорода, попавшие, видимо, при заполнении баллонов.

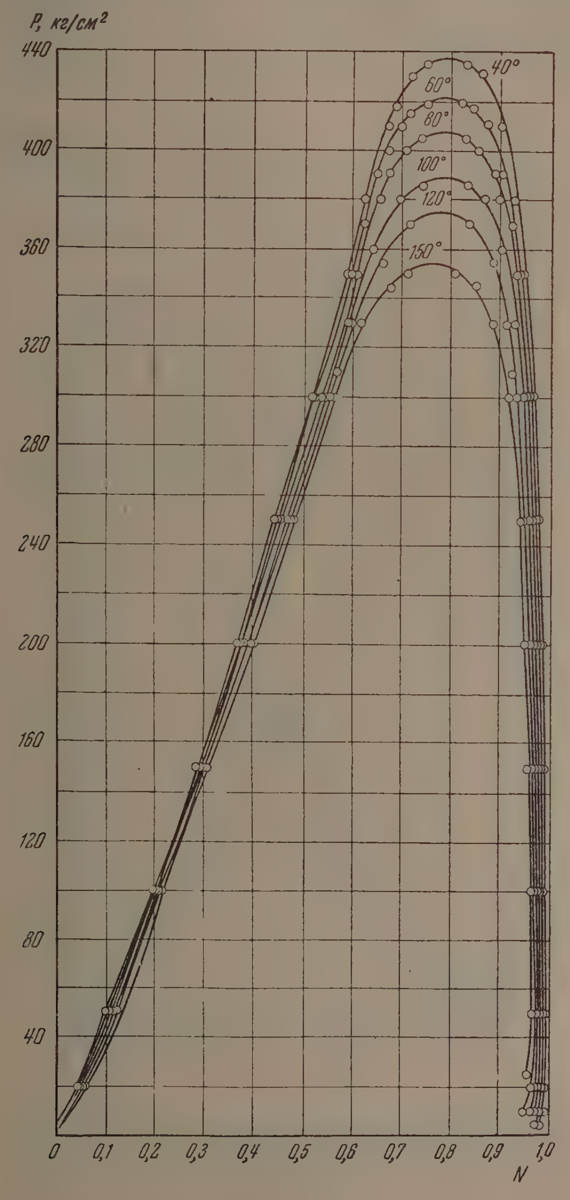


Рис. 6. Фазовые равновесия системы метан — толуол

Исследованию были подвергнуты системы: метан —2, 2, 3-триметилбутан, метан—н-нонан, метан—циклогексан, метан—бензол, метан—толуол. Для этих систем получены по шести изотерм, представленных на рис. 2—6 в координатах давления, состав в пределе температур 40—150° С и давлений, включающих критические.

Совместно с изотермами, полученными нами, в настоящее время имеются данные для всего гомологического ряда этих углеводородов до системы метан—н-декан, за исключением лишь системы метан—н-октан.

На рис. 7 сопоставлены изотермы метана с парафиновыми углеводородами нормального строения при температуре 40° С. На этом рисунке не могут быть приведены изотермы системы метан—этан, поскольку критическая температура этана 32,2° С.

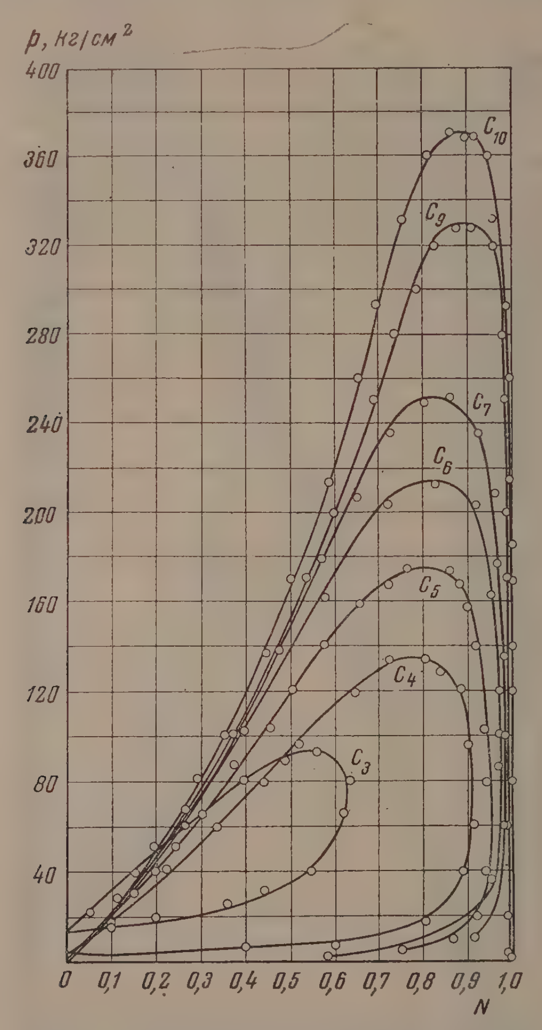


Рис. 7. Фазовые равновесия метана с парафиновыми углеводородами нормального строения при 40° С

Как известно, парафиновые углеводороды изомерного строения при одинаковом молекулярном весе обладают более низкими температурами кипения, чем нормальные, и растворяются поэтому в сжатом метане лучше. Это иллюстрируется данными рис. 8, на котором представлены изотермы двух систем: метан—н-гептан и метан—2, 2, 3-триметилбутан. Большее отличие в строении углеводородов изомерного строения (наличие третичного и четвертичного углерода) от метана, по сравнению с нормальным,

Наименование углеводородов	Наши данные		Литературные данные [15]	
	т. кип. °С	показатель преломления n_D^{20}	т. кип. °С	показатель преломления n_D^{20}
2,2,3-Триметилбутан	79,8—80,0	1,3899	80,87	1,3895
н-Нонан	151,0	1,4057	150,7	1,4056
Бензол	79,5—79,7	1,5009	80,09	1,5012
Толуол	110,0—110,3	1,4964	100,65	1,4968
Циклогексан	80,0	1,4260	80,80	1,4262

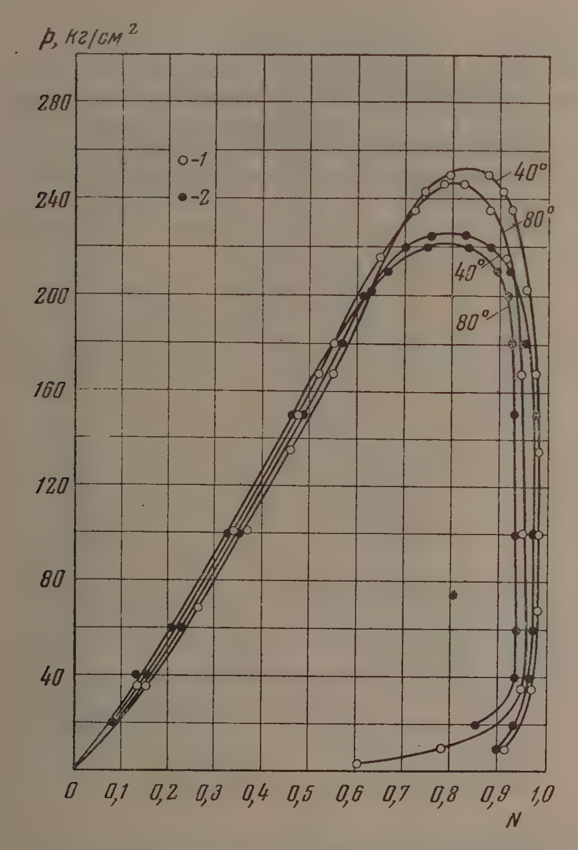


Рис. 8. Фазовые равновесия метана с парафиновыми углеводородами (углеводороды нормального и изостроения): *1*—метан—н-гептан, *2*—метан—2, 2, 3-триметилбутан (изогептан)

влияет на уменьшение его растворимости в первом по сравнению со вторым.

По сравнению с растворимостью метана в парафиновых углеводородах изомерного строения, его растворимость в нафтеновых и ароматических углеводородах много меньше, так как строение этих углеводородов еще более резко отличается от строения метана. На рис. 9 сопоставлены,

в основном, на основании наших данных изотермы систем, в которых наряду с метаном присутствует либо н-гексан, либо циклогексан, либо бензол. Все эти углеводороды имеют одинаковое число атомов углерода в молекуле. Вместо изотермы для системы метан — н-гексан можно поместить изотерму для системы метан—2, 2, 3-триметилбутан; во всех трех системах менее летучий компонент будет иметь почти одинаковую температуру кипения. Из

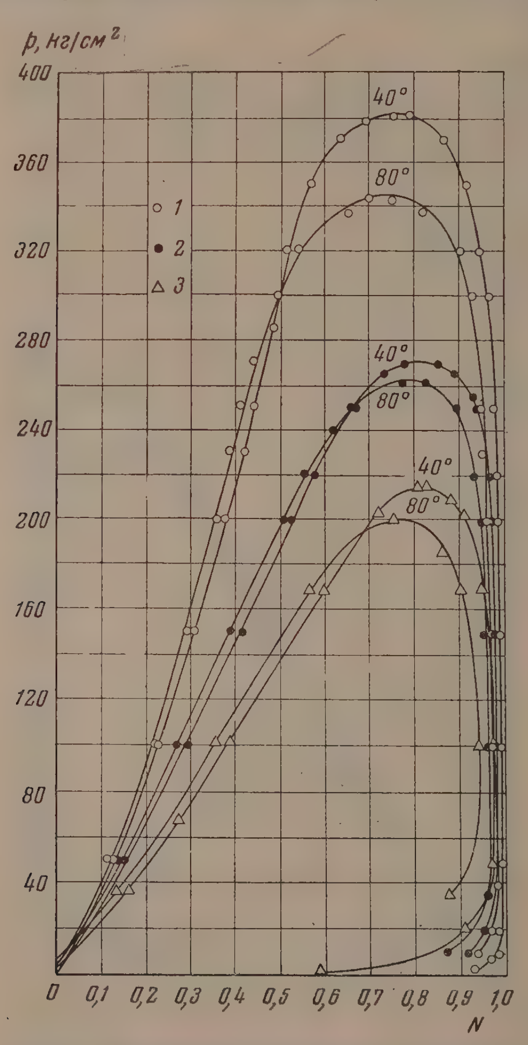


Рис. 9. Фазовые равновесия метана с углеводородами разных групп (углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле): *1* — метан — бензол; *2* — метан — циклогексан; *3* — метан — н-гексан

рис. 9 следует, что при одинаковом содержании атомов углерода в молекуле или при одинаковой температуре их кипения растворимость парафиновых углеводородов в сжатом метане наибольшая, а ароматических — наименьшая. То же имеет место и для растворимости метана в этих углеводородах. Критическое давление соответственно наиболее высокое в системе с метаном у ароматических углеводородов, затем у нафтеновых и, наконец, у парафиновых.

На рис. 3 и 6 приведены изотермы систем метан—толуол и метан—н-нонан при 40—150° С. Толуол и н-нонан имеют почти одинаковую критическую температуру, температура кипения н-нонана значительно превосходит температуру кипения толуола, критическое давление системы метан—толуол значительно выше, чем системы метан—н-нонан.

Из сопоставления изотерм систем метан—бензол (рис. 5) и метан — толуол (рис. 6) следует, что для ароматических углеводородов и, во всяком случае, для бензола и толуола переход к следующему гомологу резко повышает критическое давление их смесей с метаном.

В настоящей работе экспериментально определены также константы равновесия углеводородов в исследованных нами системах, найдены области прямого и обратного испарения и произведено термодинамическое рассмотрение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость давление — состав бинарных систем метана с углеводородами различных групп в пределе температур от 40 до 150° С и при давлениях до критического.

2. Сопоставлена растворимость углеводородов различных групп в метане и метана в этих углеводородах вплоть до критического давления.

Нефтегазовый институт
Москва

Поступила
17. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Sage, W. Lacey, a. J. Schaafsma, Ind. Eng. Chem., 26, 214, 1934.
2. B. Sage, B. Hicks a. W. Lacey, Ind. Eng. Chem., 32, 1085, 1940.
3. B. Sage, H. Reamer, R. Olds a. W. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1108, 1942.
4. H. Reamer, B. Olds, B. Sage a. W. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1526, 1942.
5. H. Reamer, B. Sage a. W. Lacey, Ind. Eng. Chem., 44, 1671, 1952.
6. R. Carter, B. Sage, W. Lacey, Petrol. Techn., 11, 1, 1940.
7. E. Boomer a. C. Johnson, Canad. Journ. Res., 16, 328, 1938.
8. E. Boomer, C. Johnson a. H. Piercey, Canad. Journ. Res., 16, 396, 1938.
9. M. Ruhemann, Proc. Roy. Soc., A 171, 121, 1939.
10. R. Olds, B. Sage, W. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1008, 1942.
11. H. Guter, B. Newitt a. M. Ruhemann, Proc. Roy. Soc., A 176, 140, 1940.
12. M. Benedict, E. Solomon, L. Rubin, Ind. Eng. Chem., 37, 55, 1945.
13. M. Elbishlawi a. J. Spencer, Ind. Eng. Chem., 43, 1811, 1951.
14. Я. Д. Саввина, Диссертация, Нефтегазовый ин-т, М., 1955.
15. M. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, Technical and Research Division of the Texas Company, N. Y., 1943.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ПЛАТИНОВОГО АНОДА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев

Реакция электрохимического выделения кислорода на гладкой платине в растворах серной кислоты изучалась многими исследователями. Однако ввиду сложности протекания анодного процесса результаты этих работ не смогли дать полной и окончательной картины изучаемого процесса, и в литературе все еще отсутствует единая точка зрения на механизм электрохимического выделения кислорода.

Приводимые разными исследователями экспериментальные данные сильно отличаются друг от друга. Расходятся не только численные значения величин перенапряжения, но и значения коэффициента $b = \Delta\eta / \Delta \lg I$ уравнения Тафеля: $\eta = a + b \lg I$, несмотря на то, что многие измерения выполнены примерно в одних и тех же условиях (близкие концентрации, температуры, интервалы плотностей тока и т. п.).

Основными причинами такого расхождения экспериментальных данных являются длительный рост потенциала анода во времени при неизменной плотности тока и зависимость коэффициента b уравнения Тафеля от степени окисленности анода.

В 1940 г. Н. А. Федотовым [1] было обнаружено, что поляризационные кривые $\eta - \lg I$ реакции электрохимического выделения кислорода, снятые в слабокислых растворах, имеют два разных наклона в зависимости от величины предварительной анодной поляризации электрода (b=0,055 ÷ 0,065 при предварительной анодной поляризации платины током 10^{-1} А/$см^2$ и b = 0,09 ÷ 0,13 в отсутствие таковой).

Уменьшение наклона прямой $\varphi - \lg I$ при применении предварительной поляризации анода в слабокислых растворах также наблюдали И. Я. Ривлин [2], В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский [3]. Однако все эти авторы, за исключением Н. А. Федотова, не проводили специального исследования данного вопроса. Экспериментальный материал, собранный Н. А. Федотовым, в основном, относится к разбавленным растворам. Поэтому представлялось интересным провести специальное исследование зависимости коэффициента b уравнения Тафеля от характера предварительной поляризации анода, тем более что многие авторы используют величину b при определении лимитирующей стадии электродного процесса.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Электрохимическое выделение кислорода на гладкой платине в растворах серной кислоты в зависимости от степени окисленности анода изучалось методом поляризационных кривых.

Опыты проводились в Н-образном стеклянном сосуде, в котором анодное отделение отделялось от катодного закрытым краном. Все поляризационные кривые снимались в атмосфере кислорода. Последний получался в специальном электролизере и тщательно очищался от следов водорода дожиганием в особой печи с платинированным асбестом в качестве катализатора. Объем анолита — 125 $см^3$, католита —50 $см^3$. В качестве катода и анода использовались две отшлифованные до блеска пла-

иновые пластинки, впаянные в стеклянные трубочки и частично заполненные тутью для электроконтакта.

Конструкция анода изображена на рис. 1. Рабочей поверхностью 0,47 *см*² служила только одна сторона платиновой пластины *1*, вторая сторона ее и края были оплавлены стеклом *2*. В середине пластины было просверлено отверстие *3* диаметром 1 *мм*, в которое входил оттянутый кончик электролитического ключа *4*.

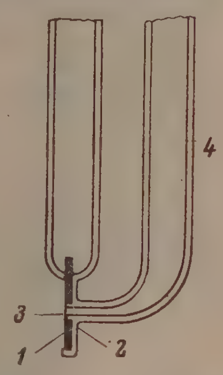


Рис. 1. Платиновый анод

Такая конструкция анода позволяла:

а) получить равномерную плотность тока по всей поверхности электрода;

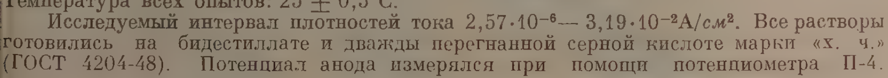
б) свести к минимуму омическое падение напряжения между кончиком электролитического ключа и поверхностью анода;

в) полностью уничтожить деформацию электрического поля электролитическим ключом;

г) повысить воспроизводимость полученных результатов.

Электролитический ключ *4* соединялся с сульфатным электродом сравнения Hg/Hg_2SO_4, насыщенной Na_2SO_4 при помощи двух промежуточных мостиков и стаканчиков, один из которых заполнялся насыщенным раствором сернокислого натрия, другой — исследуемым раствором. Концы электролитических мостиков и электрода сравнения закрывались пробками из стеклянной ваты.

Сосуд для снятия поляризационных кривых, электрод сравнения и промежуточные стаканчики термостатировались. Температура всех опытов: 25 ± 0,5°С.


Исследуемый интервал плотностей тока $2{,}57\cdot10^{-6}$—$3{,}19\cdot10^{-2}$ А/*см*². Все растворы готовились на бидестиллате и дважды перегнанной серной кислоте марки «х. ч.» (ГОСТ 4204-48). Потенциал анода измерялся при помощи потенциометра П-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 в полулогарифмических координатах построены поляризационные кривые, полученные в 1 *N* растворе серной кислоты, в зависимости от времени предварительного электрохимического окисления анода.

Прямые *2—7* снимались следующим образом. Перед началом опыта гладкий платиновый анод некоторое время анодно поляризовался (окислялся) при плотности тока $2{,}13\cdot10^{-3}$ А/*см*², после чего поляризующий ток снижался до исходной величины ($2{,}57\cdot10^{-6}$ А/*см*²), и потенциал анода измерялся от низших плотностей тока к высшим через 3 мин. после установления соответствующей плотности тока. Кривая *1* отражает зависимость потенциала от логарифма плотности тока в отсутствие предварительного окисления анода. Таким образом единственным переменным фактором, характеризующим прямые рис. 2, было время предварительной поляризации анода. Коэффициенты наклона полученных прямых φ—$\lg I$, т. е. величины коэффициента b уравнения Тафеля, приведены в табл. 1 (см. стр. 1609).

Как видно из рис. 2 и табл. 1, коэффициент b уравнения Тафеля в значительной степени определяется продолжительностью предварительной поляризации анода перед снятием поляризационных кривых.

Так, проведение минутной поляризации анода при плотности тока $2{,}13\cdot10^{-3}$ А/*см*² скачкообразно уменьшает коэффициент b с 0,156 до 0,115. Увеличение поляризации до 5—15 мин. вызывает дальнейшее, правда очень незначительное, уменьшение наклона прямых φ—$\lg I$. Последующее увеличение продолжительности предварительной анодной поляризации до 7 час. (влияние более длительной поляризации нами не изучалось) уже не сказывается на значении b, а только приводит к параллельному смещению прямых φ—$\lg I$ в сторону более высоких значений потенциала, т. е. к увеличению коэффициента a уравнения Тафеля.

На ход поляризационной кривой оказывает некоторое влияние и величина плотности тока, при которой проводится предварительная поляризация анода. На рис. 3 изображены поляризационные кривые φ—$\lg I$, снятые после тридцатиминутного окисления анода током разной плотности. Прямые *3*, *4*, *5* получены при применении предварительной по-

ляризации током $2{,}13 \cdot 10^{-3}$; $2{,}13 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} А/*см*², кривая *1*—$6{,}4 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; кривая *2*—$1{,}3 \cdot 10^{-3}$ А/*см*².

Таким образом, повышение поляризующей плотности тока от $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-1} А/*см*², при которой по А. Д. Обручевой [4] образуются «особо

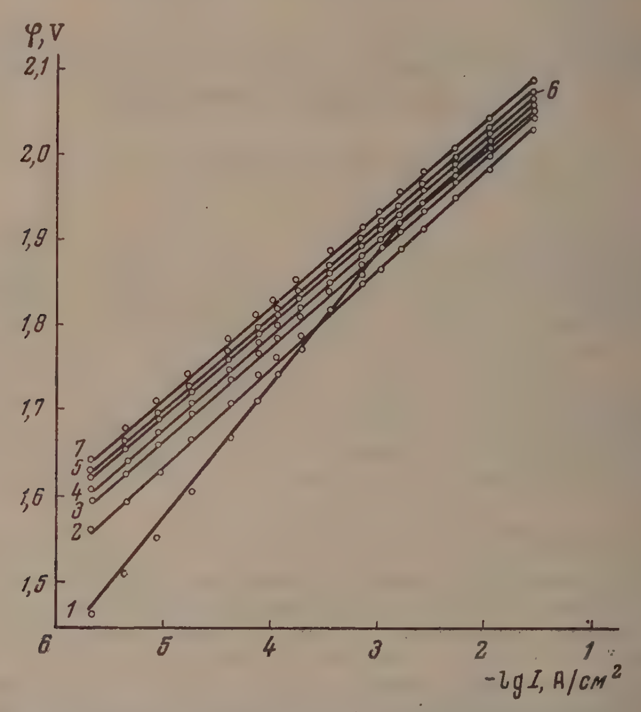


Рис. 2. Влияние продолжительности предварительной поляризации анода на характер зависимости φ—lg I для 1 *N* H_2SO_4

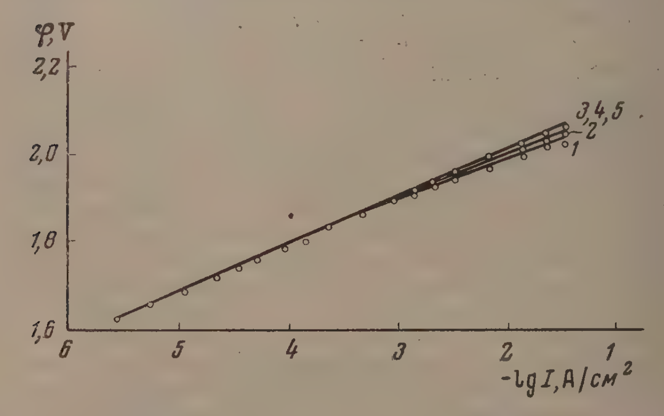


Рис. 3. Поляризационные кривые для 1 *N* H_2SO_4 в зависимости от величины плотности тока, при которой проводилась предварительная поляризация анода

прочные» окислы, не сказывается на характере зависимости φ—lg *I*. При поляризации плотностями тока, меньшими $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/*см*², наблюдается излом прямых с незначительным уменьшением коэффициента *b* уравнения Тафеля.

При изучении состояния поверхности платинового электрода методом ривых заряжения было установлено [4, 5], что адсорбция кислорода на латине — медленный процесс, а количество посаженного на электрод ислорода увеличивается как с ростом плотности тока, при которой прово-ится поляризация, так и с выдерживанием электрода при постоянном отенциале. Одновременно с этим возрастает прочность связи атомов ислорода с поверхностью металла электрода и образуются фазовые кислы.

Для процесса электрохимического выделения кислорода величина оэффициента b уравнения Тафеля может быть связана [6] с характером зменения потенциальной энергии от асстояния при переходе кислорода з гидратированного аниона или мо-экулы воды на электрод.

Таблица 1

Значения коэффициента b уравнения Тафеля для 1N H_2SO_4 в зависимости от продолжительности предварительной поляризации анода при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/см²

Кривые	Продолжительность предварительной поляризации анода	$b = \frac{\Delta\varphi}{\Delta \lg I}$
1	—	0,156*
2	1 мин.	0,115
3	5 »	0,110
4	15 »	0,108
5	30 »	0,108
6	60 »	0,108
7	7 час.	0,108

* В интервале плотности тока $2{,}57 \cdot 10^{-6}$—$1{,}9 \cdot 10^{-3}$.

Тогда различный вид прямых —lg I (рис. 2) на предварительно кисленном и неокисленном электро-ах, вероятно, обусловлен изменением аклона ветви потенциальной кри-ой адсорбции кислорода на аноде, следствие окисления платины во ремя предварительной поляризации.

При соблюдении линейной зави-имости между потенциалом анода и огарифмом плотности тока коэффи-иент b уравнения Тафеля является ажной величиной, характеризующей инетику электрохимической реак-ии. Существование зависимости этой еличины от степени предваритель-ого окисления анода говорит о том, то образующаяся на электроде окис-ая пленка играет значительную роль протекании реакции электрохи-ического выделения кислорода, иг-орировать которую было бы серьез-ой ошибкой. В связи с этим можно полагать, что стадия образования и аспада кислородных соединений платины должна быть обязательной ста-ией процесса выделения кислорода.

С увеличением продолжительности предварительной поляризации нода происходит более глубокое окисление платины, возрастает прочность вязи Ме—О и, следовательно, уменьшается электрохимическая актив-ость окисных соединений. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию нергии активации реакции распада кислородных соединений на поверх-ости платины и к увеличению перенапряжения при выделении кислорода.

Платиновый электрод окисляется не только за счет предварительной нодной поляризации, но и в процессе снятия поляризационной кривой. то отчетливо видно при сравнении кривых *1* и *4* (рис. 2). Кривая *1* полу-ена в отсутствие предварительной поляризации анода. Прямая *4* имеет устойчивое» значение коэффициента b, т. е. такое значение, которое не зменяется при дальнейшем увеличении времени предварительной поля-изации.

По мере снятия кривой *1* неокисленный электрод постепенно окис-яется, увеличивается прочность связи Ме—О и при достижении плотности ока, равной $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/см², характер окисной пленки на поверхности того электрода, повидимому, не отличается от той пленки, которая об-азуется на аноде, подвергнутом пятнадцатиминутной поляризации при лотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/см².

Приведенные экспериментальные результаты находятся в хороше согласии с данными, полученными Н. А. Федотовым [1] в слабокислы растворах. Наблюдаемое им среднее уменьшение коэффициента b за сче предварительной анодной поляризации (0,050) очень близко к найденном нами значению (0,048).

При снятии кривых заряжения в 8 N H_2SO_4 А. Д. Обручева [4] пришл к заключению, что в концентрированных растворах кислот количеств адсорбированного на поверхности платины кислорода резко уменьшается

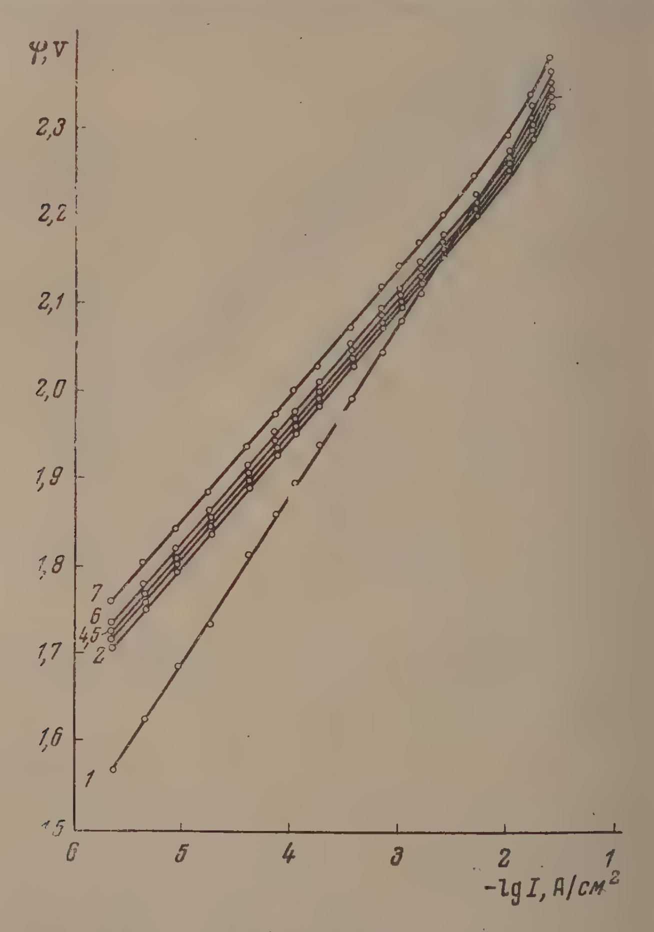


Рис. 4. Влияние продолжительности предварительной поляризации анода на характер зависимости φ—lg I для 17,36 N H_2SO_4

В связи с этим Н. А. Федотовым было высказано предположение, что креп кие кислоты разрушают образующуюся на аноде окисную пленку. Поэтому представлялось интересным проследить, как будет изменяться найденна выше зависимость коэффициента b уравнения Тафеля от предварительно поляризации при повышении концентрации серной кислоты.

Для этой цели нами получены поляризационные кривые в 8,88; 17,36 24,61; 30,69 и 35,87 N растворах серной кислоты. В 17,36 и 35,87 N H_2SO_4 (рис. 4 и 5) условия снятия кривых были те же, как и в 1 N H_2SO_4 а при концентрации H_2SO_4, равной 8,88, 24,61 и 30,69 N (рис. 6) мы ограничились получением зависимости φ—lg I только двумя методами

при проведении пятнадцатиминутной анодной поляризации (кривые 2, 4, 6) и в ее отсутствие (кривые 1, 3, 5). Из рис. 4—6 и табл. 2 видно, что описанный выше характер зависимости коэффициента b от продолжительности предварительного окисления анода существует не только в разбавленных растворах, но и во всем интервале концентраций серной кислоты.

Таблица 2

Значения коэффициента b уравнения Тафеля в 17,36 и 35,87N растворах серной кислоты в зависимости от времени предварительной поляризации при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$

Кривые рис. 4 и 5	Время предварительной поляризации	Величина коэффициента b	
		17,36 N H_2SO_4	35,87 N H_2SO_4
1	—	0,188	0,175
2	1 мин.	0,150	0,143
3	5 »	0,148	0,142
4	15 »	0,145	0,142
5	30 »	0,145	0,142
6	60 »	0,145	0,142
7	7 час.	0,145	0,142

Как и для 1 N H_2SO_4, проведение минутной поляризации анода при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$ скачкообразно уменьшает коэффициент наклона прямых φ—lg I. Увеличение продолжительности анодного окис-

Таблица 3

Значения относительных уменьшений коэффициента b при проведении пятнадцатиминутной поляризации при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$

Концентрация H_2SO_4 N	b в отсутствие предварительной поляризации (b_2)	b при проведении предварительной поляризации (b_1)	Относительное уменьшение b ($\Delta b = b_2 - b_1$)
1,00	0,156*	0,108	0,048
8,88	0,170*	0,124	0,046
17,36	0,188	0,145	0,043
24,61	0,209*	0,167*	0,042
30,69	0,222	0,182	0,040
35,87	0,175	0,142	0,033

* Значения b измерены в интервале плотности тока $\sim 2{,}57 \cdot 10^{-6} \div 10^{-3}$ А/$см^2$.

ления от 15(5) мин. до 7 час. не изменяет величины b, а только смещает коэффициент a уравнения Тафеля в сторону более высоких значений потенциала.

Таким образом, в растворах всего диапазона концентраций H_2SO_4 можно получить поляризационные кривые φ—lg I с некоторым «устойчивым» значением коэффициента b. Во всех случаях такое значение b получается при применении пятнадцатиминутной (и выше) анодной поляризации

при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ A/*см*². Следует также отметить, что воспроизводимость значений потенциала в этом случае значительно выше (0,005 V), чем в отсутствие предварительной анодной поляризации (0,025V).

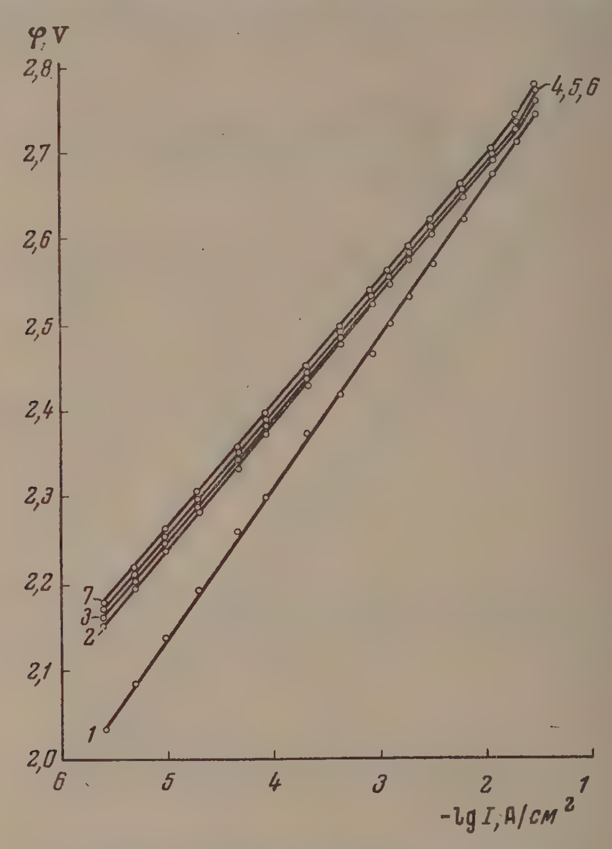


Рис. 5. Влияние продолжительности предварительной поляризации анода на характер зависимости φ—lg *I* для 35,87 *N* H_2SO_4

«Устойчивые» значения коэффициента *b* (b_1), а также его значения, найденные в отсутствие предварительной поляризации (b_2), приведены в табл. 3. Относительное уменьшение *b* за счет предварительного окисле-

Таблица 4

Прирост потенциала анода во времени при поляризации током $2{,}13 \cdot 10^{-4}$ A/*см*² в растворах с различной концентрацией H_2SO_4

Время прироста потенциала в минутах	Прирост потенциала анода во времени в милливольтах											
	0,74 *N* H_2SO_4	4,69 *N* H_2SO_4	8 88 *N* H_2SO_4	13,35 *N* H_2SO_4	15,37 *N* H_2SO_4	17,36 *N* H_2SO_4	20,82 *N* H_2SO_4	24,61 *N* H_2SO_4	27,82 *N* H_2SO_4	30,69 *N* H_2SO_4	32,52 *N* H_2SO_4	35,87 *N* H_2SO_4
1—6	61	60	70	67	70	64	72	67	68	66	66	32
1—15	93	93	101	97	100	98	103	99	101	100	103	44
1—30	118	116	126	118	123	121	127	126	124	129	122	52
1—60	142	137	147	136	144	141	147	144	141	149	140	53
1—120	160	158	164	156	163	161	167	168	154	163	153	53

ния анода ($\Delta b = b_2 - b_1$) крайне незначительно падает с ростом концентрации серной кислоты. Во всех растворах, за исключением 35,87 N, его можно признать практически постоянным.

Такое постоянство Δb вызвано примерно одинаковым ростом потенциала анода во времени (при поляризации постоянной плотности тока) во всем

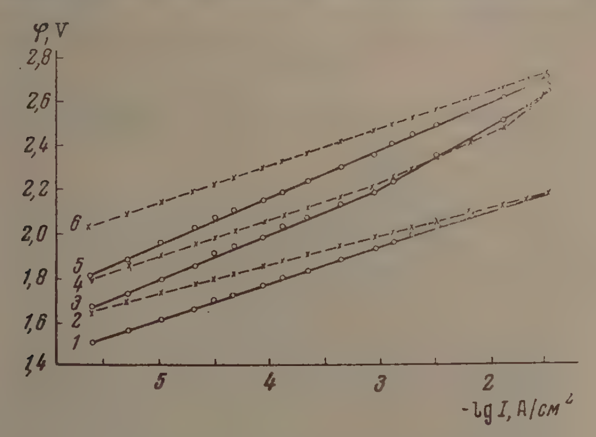


Рис. 6. Поляризационные кривые 1,2 — в 8,88N, 3—4 — в 24,61 N и 5, 6 — в 30,69 N растворах H_2SO_4]

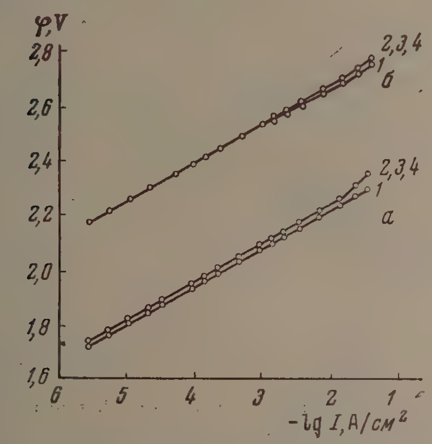


Рис. 7. Поляризационные кривые: а — в 17,26 N и б — в 35,87 N H_2SO_4 в зависимости от величины плотности тока, при которой проводилась тридцатиминутная предварительная поляризация анода. 1—$I_{пол}$=8,5·10⁻⁴ А/см²; 2—$I_{пол}$ =1,5·10⁻³ А/см²; 3—$I_{пол}$ = 2,1·10⁻³ А/см²; 4—$I_{пол}$= = 2,13·10⁻² А/см²

интервале концентрации серной кислоты, кроме очень концентрированных растворов. Об этом свидетельствуют данные табл. 4, полученные в результате снятия кривых потенциал—время при плотности тока $2{,}13 \cdot 10^{-4}$ А/см².

Зависимость коэффициента b уравнения Тафеля от величины плотности тока, при которой проводится предварительная поляризация анода, для 17,36 и 35,87 N растворов серной кислоты (рис. 7), мало отличается от аналогичной зависимости, найденной для 1 N H_2SO_4 (рис. 3).

Таким образом, существование зависимости коэффициента b от степени окисленности платинового анода во всем интервале концентраций серной

кислоты опровергает ранее выдвинутое предположение [1] о том, что окис-ная пленка, покрывающая анод, разрушается в концентрированных рас-творах. Это также подтверждает высказанное выше соображение, что про-цесс электрохимического выделения кислорода на платиновом аноде про-ходит через стадию образования и распада кислородных соединений на поверхности электрода.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась зависимость кинетики электрохимического выделе-ния кислорода на платине в растворах серной кислоты от характера пред-варительного окисления анода.

2. Установлено, что коэффициент b уравнения Тафеля не является кон-стантой, а зависит от условий предварительного электрохимического окисления анода.

3. Найдено, что минутная анодная поляризация электрода при плот-ности тока $2{,}13 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ А/$см^2$ перед снятием поляризационной кривой $\varphi - \lg I$ скачкообразно уменьшает коэффициент ее наклона (на 0,04 V). Увеличение продолжительности предварительной поляризации от 15 мин. до 7 час. уже не изменяет величины b, а только смещает коэффициент a уравнения Тафеля в сторону более высоких значений потенциала. Такая зависимость коэффициента b от условий предварительного окисления анода соблюдается во всем исследуемом интервале концентраций серной кислоты (1—35,87 N).

4. Высказано предположение, что стадия образования и распада окис-ных соединений платины на поверхности электрода является обязательной стадией процесса электрохимического выделения кислорода. Образование и распад этих соединений происходят более легко на менее окисленной поверхности электрода. Увеличение продолжительности предварительной поляризации анода приводит к более глубокому окислению платины, воз-растанию прочности связи Me—O и, следовательно, уменьшению электро-химической активности окисных соединений и увеличению перенапря-жения при выделении кислорода.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Федотов, Кандидатская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1940.
2. И. Я. Ривлин, Кандидатская диссертация, Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова, 1951.
3. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
4. А. Д. Обручева, Журн. физ. химии, 26, 1448, 1952.
5. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 26, 1178, 1952.
6. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta physicochim. URSS, 2, 505, 1935.

О СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОКИСИ АЗОТА В РАЗРЯДЕ

I. ОПЫТЫ В ШИРОКОМ СОСУДЕ С ВОЗДУХОМ

Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев

При изучении кинетики реакций в электрических разрядах было становлено [1], что концентрация продукта при обратимых реакциях* разрядах в большинстве случаев выражается в зависимости от условного ремени реакции следующим соотношением:

$$\%x = \frac{k_0}{k_1}(1 - e^{-k_1 t}) = (\%x)_\infty (1 - e^{-k_1 t}), \qquad (1)$$

де % x — объемный процент продукта, k_0 и k_1 — кинетические константы бразования и разложения продукта, t — условное время реакции, равое обратной скорости протока газа ($1/v$). Стационарная концентрация родукта $(\%x)_\infty$, получаемая при $t = \infty$ и равная отношению констант бразования и разложения, не является для данной реакции постоянной еличиной и зависит от многих условий — диаметра разрядной трубки, авления, силы тока, состава исходной смеси.

Однако эта зависимость еще не может считаться установленной. Габер и Кениг [2] олучали высокие концентрации NO (9,8% — для воздуха и 14,4% — для стехиометричекой смеси) при давлениях 100—130 *мм* рт. ст. в узкой разрядной трубке. Гольвех [3], аботая с очень короткой дугой постоянного тока, получил из воздуха 9,2% NO при авлении около 600 *мм* рт. ст. Зависимость стационарной концентрации окиси азота т силы тока и давления впервые изучалась Колиным и Тартаром [4]. По их данным, тносящимся к короткому (8 *мм*) разряду в широком сосуде, концентрация NO проодит через максимум с изменением силы тока при постоянном давлении или с изенением давления при постоянной силе тока. В случае воздуха при атмосферном давении, максимум (5,08% NO по объему) соответствовал силе тока 10—12 mA. На кривых «стационарный % NO — давление» положение и высота максимума зависели т силы тока. Е. Н. Еремин и Б. Г. Людковская [5] показали, что стационарные конентрации окиси азота при низких давлениях (p) и малых силах тока сначала линейо увеличиваются с ростом произведения ip, но затем проходят через максимум. К. Н. Мочалов [6] получил наивысшую из опубликованных концентрацию окиси азота 15,1%), вытягивая газ через узкий (менее 0,4 *мм*) канал электрода, на котором расолагалось электродное пятно высокочастотного факела, горевшего при обычном давении в смеси азота с кислородом состава 1 : 1. Однако при тех же условиях стационарная концентрация NO в газе, окружавшем факел, не превышала 4%.

Полученные в ряде работ с электрическим разрядом высокие концентации окиси азота никак нельзя объяснить термодинамическим равновесием. Это было показано С. С. Васильевым [7], измерившим температуру аза в разряде, а также Е. Н. Ереминым и А. Н. Мальцевым [8], рассчитавшими равновесие образования окиси азота с учетом диссоциации олекул на атомы.

Боденштейн [9] объяснял высокие концентрации NO в опытах абера и Кенига развитием реакций с учетом свободных атомов азота и ислорода. Однако расчет предложенного им механизма по методу стационарных концентраций неубедителен, вследствие ряда недопустимых, о нашему мнению, пренебрежений.

---

* Например, окисление азота, синтез озона, образование атомарного водорода и т. д.

На основании приведенных данных, повидимому, нельзя судить о том как влияют условия горения разряда, например, давление, на стациона ную концентрацию NO. Высокие значения последней получены и при ни ких давлениях [2, 5] и при давлениях, близких или равных атмосферном [3, 6]. Вследствие близости данных Гольвеха, с одной стороны, К. Н. Мочалова — с другой, результат последнего, повидимому, нельз связать и со спецификой факельного разряда. Повидимому, вообщ высокая концентрация окиси азота может быть получена в тех случая когда газ извлекается непосредственно из центральной части разряда ил путем срезания его периферических частей заключением в узкую трубк [2, 5], или вытягиванием через капилляр в электроде [6], или примен нием очень короткого разряда [3], в котором периферические части н имеют возможности развиться. При этом, как нам представляется, давл ние газа не играет принципиальной роли и сказывается лишь на больше или меньшей трудности извлечения газа из центральной части разряда

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Определение стационарных концентраций окиси азота при синте ее из азота и кислорода в разряде производилось при помощи циркуля ционной установки, показанной на рис. 1. Через реактор *1* — стеклянны

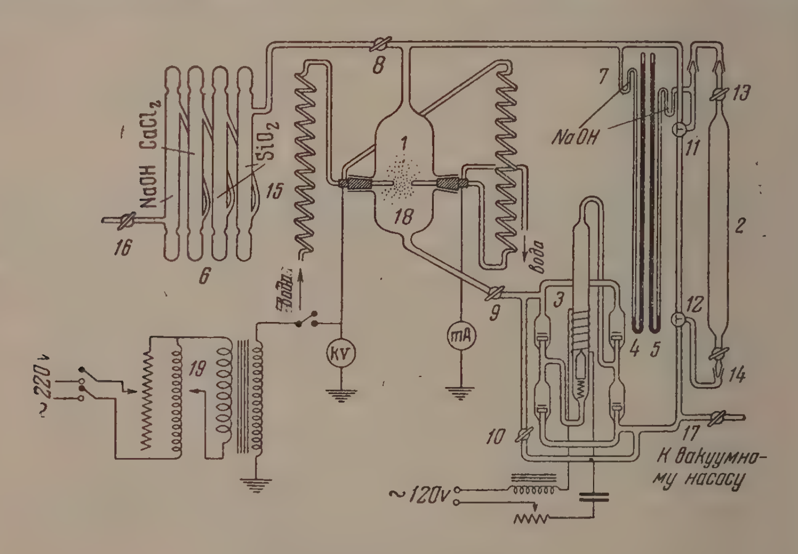


Рис. 1. Схема установки

сосуд объемом около 2 *л*, снабженный электродами из нержавеющей стали и газовую пипетку *2* (объем около 1,8 *л*) циркулирует воздух при помощи насоса *3*. Стационарная концентрация окиси азота определялась в съемной пипетке *2*. Установка включала также ртутные вакуум метры *4* и *5*, соединенные с установкой U-образной трубки *7*, наполненной едким натром, колонки *6* для очистки и осушки воздуха, стеклянные спи рали *15* для подвода воды, охлаждающей электроды, и несколько кранов. Расстояние между электродами было 13,5 *мм*.

Был принят следующий порядок проведения опыта. После возможно более полной откачки установки масляным форвакуумным насосом при закрытом кране *8*, систему заполнили воздухом через кран *16* и очиститель ные колонки *6* до заданного давления, отсчитываемого по вакуумметру *4*. После этого включали разряд и устанавливали заданную силу тока. Так как при горящем разряде давление в системе несколько повышается, через

кран *17* производили дополнительную откачку. Включали циркуляционный насос, и кранами *9* и *10* устанавливали минимальную скорость циркуляции газа, заметную по слабым колебаниям пламени разряда в такт работающему насосу*. По истечении 45 мин. пипетку *2* отключали трехходовыми кранами *11* и *12* от остальной части системы, а краны *13* и *14* закрывали. Выключали разряд и насос. После уравнивания температур пипетки и окружающей среды вакуумметром *5* измеряли давление в пипетке, которую затем после впуска воздуха в установку снимали со шлифов. Для определения количества окиси азота в пипетке в нее вливали 30 *мл* 5%-ного раствора перекиси водорода и встряхивали 30 мин. Затем раствор вместе с промывной водой кипятили в присутствии металлической платины в течение 20 мин. для разложения избытка перекиси и титровали с фенолфталеином децинормальной щелочью.

Электрическая часть установки, показанная на том же рисунке, состоит из разрядной трубки *18*, высоковольтного трансформатора**, вариатора *19*, реостата, рубильника, астатических миллиамперметров и вольтметра ВКС-7б с делителем напряжения ДНЕ-2, коэффициент деления которого был установлен для 50 *гц* путем сравнения со статическим вольтметром С-95. Примененная схема позволила получать устойчивый разряд в широком диапазоне силы тока.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В качестве исходной азото-кислородной смеси в этой работе был использован только воздух***. При четырех значениях давления: 50, 100, 200 и 300 *мм* рт. ст. были получены зависимости стационарной концентрации

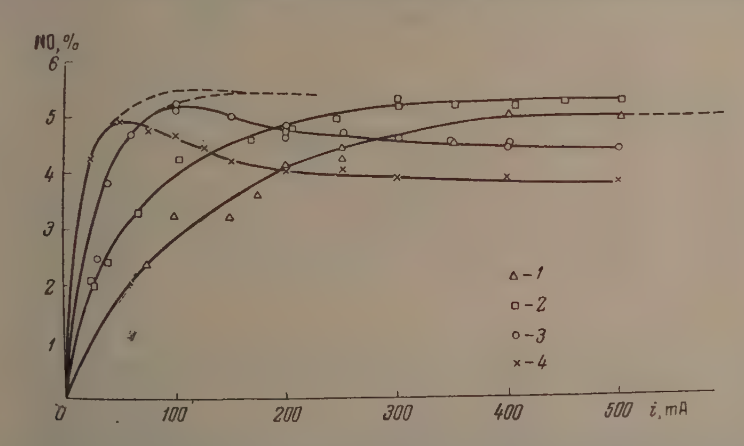


Рис. 2. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от силы тока. *1* — 50 *мм* рт. ст., *2* — 100 *мм* рт. ст., *3* — 200 *мм* рт. ст., *4* — 300 *мм* рт. ст.

(объемного процента) от силы тока, разряда, показанные на рис. 2. Как видно, обнаруживаются два типа зависимости:

При более низких давлениях (50 и 100 *мм*) стационарная концентрация окиси азота сначала растет с увеличением силы тока, а затем доходит до

* Как показали специальные опыты, изменение скорости циркуляции не в слишком больших пределах не влияет заметно на стационарную концентрацию окиси азота.

** Использовали либо один трансформатор мощностью 15,5 kW и напряжением 220/10000V, либо два последовательно соединенных трансформатора НОМ-10.

*** В проведении опытов принимала участие Е. И. Макарова.

предельного значения, достигаемого для большего давления при меньшей силе тока.

При более высоких давлениях (200 и 300 *мм*) концентрация окиси азота после первоначального роста проходит через максимум, смещенный при большем давлении в сторону меньших сил тока.

Исходная смесь — воздух

Давление газа (*мм* рт. ст.)	Предельный или максимальный стационарный % NO
50	5,20
100	5,50
200	5,24
300	4,92
760	5,08*

* По данным Колина и Тартара [4].

Обращает на себя внимание близость предельных или максимальных значений стационарных концентраций NO для разных давлений (см. таблицу).

Таким образом очевидно, что предельные или максимальные стационарные концентрации окиси азота весьма мало зависят от давления. При этом, если учесть медленность подъема кривой *1* для 50 *мм*, можно полагать, что в этом случае предел еще не достигнут и что предельная концентрация вообще не зависит от давления. Даже для атмосферного давления максимальная стационарная концентрация окиси азота (5,08%), взятая из работы Колина и Тартара, близка к полученной нами*.

Было установлено ранее [5], что стационарная концентрация NO является функцией произведения ip. Рис. 3 показывает, что и в данном случае при малых ip все стационарные концентрации удовлетворительно укладываются на одну кривую, но при дальнейшем увеличении ip кривые *2* и *3* для давлений 200 и 300 *мм* проходят через максимум и не совпадают ни между собой, ни с кривой *1*, стремящейся к пределу.

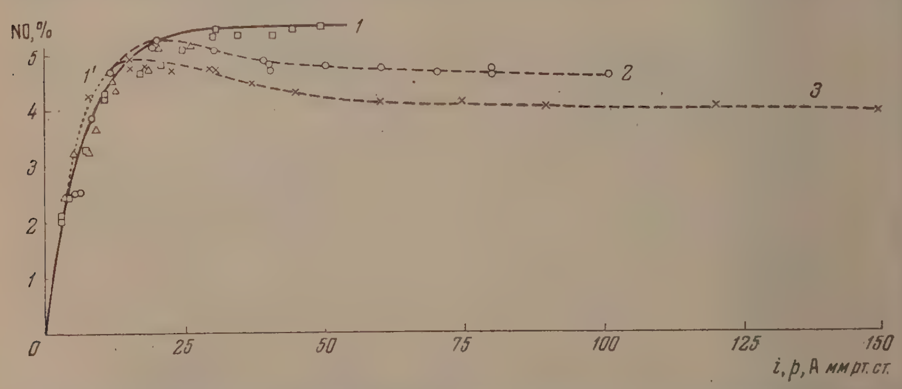


Рис. 3. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от переменной ip. Кривая *1* вычислена по формуле (2), кривая *1'* — по формуле (3). Кривые *2* и *3* относятся соответственно к давлениям 200 и 300 *мм* рт. ст. Обозначения те же, что и на рис. 2

Начальный ход кривой *1* рис. 3 лучше всего описывается экспоненциальной функцией вида:

$$(\%\mathrm{NO})_\infty = a'\left(1 - e^{-b'(ip)}\right), \qquad (2)$$

где $a' = 5{,}47$ и $b' = 0{,}154$ $(\mathrm{A}\cdot\textit{мм}\ \text{рт. ст.})^{-1}$.

* Более высокие концентрации NO, полученные этими авторами при пониженных давлениях, будут подробнее обсуждены в другом месте. Мы полагаем, что здесь, как и в опытах Гольвеха, сказывалось относительно малое расстояние между электродами. Повидимому, уменьшение расстояния проявляется тем эффективнее, чем ниже давление.

Однако, с другой стороны, зависимость почти столь же удовлетворительно передается и другой формулой, а именно:

$$(\%\mathrm{NO})_\infty = \frac{a\,(ip)}{[1 + b\,(ip)^2]^{1/2}}. \qquad (3)$$

По этой формуле со значениями $a = 0{,}794$ и $b = 0{,}021$ построена пунктирная кривая $1'$ на рис. 3. Как видно, кривые 1 и $1'$ практически полностью совпадают на начальном и конечном участках и лишь слегка расходятся в области средних значений (ip) — от 5 до 15 А·*мм* рт. ст. Очевидно, что ни формула (2), ни формула (3) не противоречат наблюденной в прежней работе линейной зависимости стационарной концентрации NO от ip при малых значениях этой переменной.

Приведенные выше данные интересно сопоставить с электрической характеристикой разряда. На рис. 4 дана зависимость напряжения горения разряда в вольтах на единицу длины разрядного промежутка (миллиметры) и давления (*мм* рт. ст.) от ip. При относительно больших давлениях, с которыми мы работали, эту величину можно в первом приближении отождествить со средним относительным предельным градиентом потенциала в столбе разряда (E/p). Если принять во внимание, что напряжение горения разряда, особенно при малых силах тока и больших давлениях, все время колеблется от всякого рода случайных причин и что его нельзя измерить вполне точно, то можно считать зависимость E/p от ip, выражающуюся одной кривой 1 для всех изученных условий опыта. Эта кривая сначала резко падает с увеличением ip, а затем переходит почти в горизонтальную. Опытная кривая довольно близко передается формулой

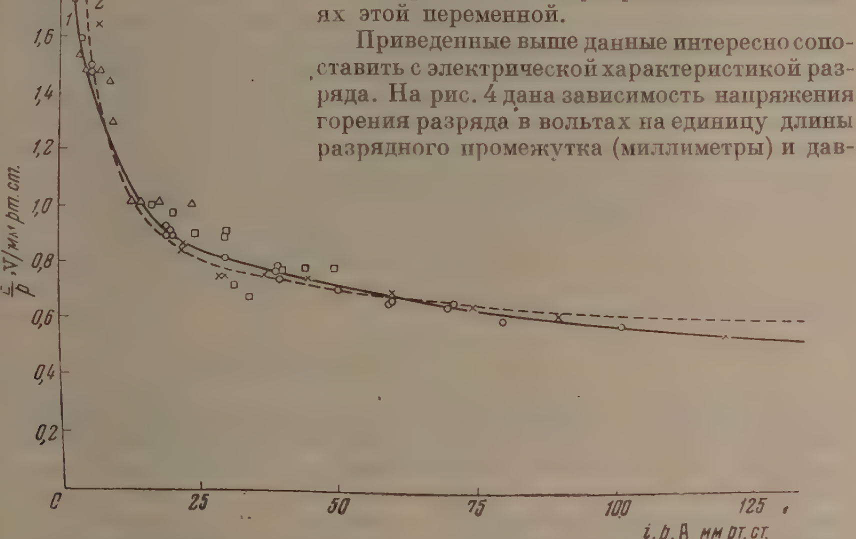


Рис. 4. Зависимость относительного градиента потенциала E/p от переменной ip. 1 — опытная кривая, 2 — вычисленная кривая по формуле (4). Обозначения те же, что и на рис. 2

$$\left(\frac{E}{p}\right) = C + \frac{d}{(ip)} \qquad (4)$$

со значениями констант $C = 0{,}575$ V *мм* рт. ст$^{-1}$. и $d = 6{,}25$ (VA *мм*$^{-1}$).

При сопоставлении рис. 3 и 4 видно, что резкий подъем кривой стационарной концентрации окиси азота и падение кривой E/p прекращаются в одной и той же области значений ip (15—20 *мм* рт. ст.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая кривые *1* и *2*, стремящиеся к одному и тому же пределу (5,5% NO), с *3* и *4* (рис. 2), проходящими через максимум, близкий к указанному пределу (см. также таблицу), мы допускаем, что зависимость стационарной концентрации окиси азота от силы тока имеет один и тот же характер при всех изученных давлениях, причем концентрация, повидимому, стремится к одному и тому же пределу. Однако при более высоких давлениях (200 и 300 *мм*) на процессы, обеспечивающие первоначальный рост концентрации и стремление ее к пределу, налагаются какие-то дополнительные процессы, снижающие концентрацию и ведущие к прохождению кривой через максимум. Мы полагаем, иными словами, что в отсутствие этих дополнительных процессов кривые *3* и *4* рис. 2 проходили бы так, как это показано штриховыми линиями. С этой точки зрения, переходя к рис. 3, можно говорить об одинаковой зависимости объемного процента NO от произведения ip для всех изученных давлений, т. е. о том, что эмпирические формулы (2) и (3) выражают общую закономерность, справедливую для всех давлений, но не учитывающую при более высоких давлениях влияние упомянутых дополнительных процессов. На основании сказанного мы полагаем возможным временно отвлечься от прохождения кривых через максимум и считать, что при всех изученных давлениях в разряде устанавливается при достаточно большом ip стационарное состояние, характеризуемое одной и той же объемной долей окиси азота.

На первый взгляд такой результат может показаться тривиальным и свидетельствующим об установлении в разряде термодинамического равновесия согласно условию:

$$(\%NO)_{равн} = K_p (\%N_2)^{1/2}_{равн} (\%O_2)^{1/2}_{равн}, \tag{5}$$

также ведущему к независимости объемного процента окиси азота от давления. Однако это не так. Условие (5) не учитывает диссоциации молекул на атомы, вполне реальной при температурах, для которых равновесная концентрация окиси азота становится заметной. Учет же диссоциации ведет, во-первых, к прохождению равновесной концентрации через максимум с повышением температуры и, во-вторых, к зависимости % NO от давления. Заново выполненный нами [8] расчет равновесия реакции

$$\begin{matrix} N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \\ \downarrow\uparrow \quad\; \downarrow\uparrow \qquad\quad \\ 2N \quad 2O \qquad\quad \end{matrix}$$

показал, что при атмосферном давлении в воздухе (как исходной смеси) максимально возможный равновесный % NO равен 4,98 (3500° K), а для 50 *мм* рт. ст. составляет всего 3,18% (3000° K). Таким образом стационарные концентрации окиси азота, полученные в наших опытах при пониженных давлениях, заметно выше максимально возможной равновесной для атмосферного давления и значительно выше максимальных равновесных при равных давлениях. Следовательно, мы встречаемся в данном случае с новым фактом соответствия в смысле независимости от давления предельных стационарных концентраций окиси азота в разряде простому равновесному соотношению (5) при безусловном отсутствии равновесия*.

Мы не предполагаем дать в настоящей работе полное объяснение полученным данным, считая, что оно должно быть результатом дальнейшей работы, и хотим здесь ограничиться некоторыми сугубо предварительными соображениями. Во-первых, о физическом смысле произведения ip,

---

* Даже если не соглашаться с приведенной выше интерпретацией результатов, факт близости предельных и максимальных концентраций NO для разных давлений несомненен.

функцией которого является стационарная концентрация окиси азота. Так как в положительном столбе, составляющем подавляющую часть разряда при изучавшихся нами давлениях, основными переносчиками тока являются электроны, то силу тока можно записать в виде:

$$i = \int [e]\, v_e ds = [\bar{e}]\, \bar{v}_e s, \tag{6}$$

где $[e]$ и v_e — концентрация и направленная скорость электронов в месте выбора элемента поперечного сечения разряда ds, а $[\bar{e}]$ и $\bar{v}_e$ — те же величины, усредненные по поперечному сечению. Направленная скорость электронов v_e, как установлено опытом, является функцией $(E/p)^n$*, причем для больших E/p ($>0{,}1$ V/*мм·мм* рт. ст.) n приближается к единице [10]. Так как в нашем случае E/p значительно больше 0,1, можем положить $n = 1$. Далее, в условиях наших опытов E/p выражается как функция ip формулой (4). Согласно этой формуле и наблюдаемому на опыте резкому падению E/p, при малых ip с увеличением последнего можем в нулевом приближении считать в этой области E/p обратно пропорциональным ip. Тогда из (6) получим

$$i^2 p \sim [\bar{e}]\, s. \tag{7}$$

Поперечное сечение столба разряда безусловно уменьшается с повышением давления. Принимая опять в нулевом приближении обратно пропорциональную связь этих величин, получим

$$(ip)^2 \sim [\bar{e}] \text{ или } [\bar{e}]^{1/2} \sim (ip), \tag{8}$$

т. е. при сделанных допущениях произведение ip пропорционально квадратному корню из концентрации электронов.

Таким образом, найденную нами эмпирическую зависимость (3) стационарной концентрации окиси азота можно записать в виде

$$[\%\,NO]_\infty = \frac{a[\bar{e}]^{1/2}}{[1+b[\bar{e}]]^{1/2}}. \tag{9}$$

Переходя теперь к наблюденным закономерностям изменения стационарной концентрации окиси азота, укажем, что нами были испытаны многочисленные схемы механизма процессов образования и разложения NO, в том числе схемы с участием ионов, включающие активацию ударом второго рода, цепной механизм и т. д. Однако все они не дали нужной зависимости. К той же, что и (9), функциональной зависимости $[NO]_\infty$ от $[\bar{e}]$ пока привела лишь схема, включающая ступенчатую диссоциацию азота на атомы и образование окиси азота путем взаимодействия атома N с молекулой кислорода и при рекомбинации атомов азота и кислорода. Не считая, однако, эту схему окончательной, мы предполагаем вернуться к обсуждению механизма в последующих публикациях.

В предыдущем обсуждении [8] мы отвлеклись от факта прохождения стационарной концентрации NO через максимум с увеличением ip при более высоких давлениях, считая его обусловленным причинами, появляющимися дополнительно в условиях относительно больших давлений и сил тока. Пока мы можем только сказать, что эти причины связаны, возможно, с повышенной температурой газа в указанных условиях, ускоряющей, например, разложение окиси азота. Сказанное не следует понимать, впрочем, в том смысле, что при больших давлениях и силах тока устанавливается термодинамическое равновесие. Что это не так, видно из уменьшения концентраций с повышением давления (кривые *2*, *3* и *4* рис. 2), так как равновесие ведет, как уже упоминалось, к обратной зависимости.

---

* О величине (E/p) см. выше.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость стационарных концентраций окиси азота при синтезе ее из воздуха $(\%\ NO)_\infty$ в электрическом разряде от силы тока при давлениях 50, 100, 200 и 300 *мм* рт. ст.

2. Установлено, что при более низких давлениях $(\%\ NO)_\infty$ увеличивается с возрастанием силы тока и стремится к пределу, приблизительно не зависящему от давления; при более высоких давлениях концентрация NO проходит через максимум, близкий к упомянутому пределу.

3. Показано, что $(\%\ NO)_\infty$ может быть представлена как функция произведения силы тока на давление ip; на соответствующую кривую с пределом удовлетворительно укладываются все точки для более низких давлений (50 и 100 *мм*), а при более высоких (200 и 300 *мм*) наблюдается расхождение кривых после достижения максимума.

4. Высказано предположение об общем характере зависимости $(\%\ NO)_\infty$ от ip, связанной с общим механизмом реакции, на который при более высоких давлениях при значительных ip налагаются дополнительные процессы, ведущие к снижению $(\%\ NO)_\infty$, обусловленные, возможно, более высокой температурой газа в этих условиях.

5. Показано, что относительный градиент потенциала E/p также является функцией переменной ip.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
8. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, Журн. физ. химии, **7**, 619, 1936.
2. F. Haber, A. König, Zs. Elektrochem., **13**, 725, 1907; **14**, 689, 1908.
3. W. Holwech, Zs. Elektroschem., **16**, 369, 1910.
4. Ph. G. Colin, H. W. Tartar., Journ. Phys. Chem., **31**, 1539, 1927.
5. Е. Н. Еремин, Б. Г. Людковская, Труды ГИАП, **2**, 98, 1953.
6. К. Н. Мочалов, Докторская диссертация, Хим.-технол. ин-т им. С. М. Кирова, Казань, 1953.
7. С. С. Васильев, Вестн. МГУ, № 12, 63, 1947.
8. Е. Н. Еремин, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, **30**, 1179, 1956.
9. M. Bodenstein, Roszniki chemie, **18**, 374, 1938.
10. В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, т. I, ГИТТЛ, Москва, 1952, стр. 285, 292.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ — МАРГАНЕЦ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И. Н. Фридляндер, В. А. Константинов и Н. И. Зайцева

По вопросу о возможности закалки металлических сплавов из жидкого состояния существуют различные точки зрения. А. А. Бочвар [1] отмечает, что большие скорости охлаждения не позволяют пройти мимо первичной диффузии, которая и создает разницу состава между твердым и жидким раствором.

Он указывает также, что в сплавах с сурьмой (кристаллизующихся по перитектической реакции) путем закалки прямо из жидкого состояния удается получить вместо смеси двух видов кристаллов α и β только пересыщенные сурьмой кристаллы α. Фалькенхаген и Гофман [2] на основании изучения параметра решетки предполагают, что возможно значительное пересыщение против максимальной равновесной растворимости у сплавов алюминий — марганец, алюминий — хром, алюминий — титан и других. По мнению Д. А. Петрова [3], вычерчивание на диаграммах состояния «неравновесных солидусов», придавая им тот же смысл, что и истинной линии солидуса, не является правильным. И. Н. Фридляндер, исследуя формы роста кристаллов, пришел к выводу [4], что при больших скоростях охлаждения возможно образование пересыщенных из жидкого состояния твердых растворов, причем солидус будет сдвинут вправо (в сторону бо́льших концентраций второго компонента).

Богатый материал для исследования возможности закалки из жидкого состояния дает система алюминий — марганец. Сплавы алюминий — марганец, кристаллизовавшиеся с большими скоростями охлаждения, обладают повышенным электросопротивлением и пониженным температурным коэффициентом электросопротивления, что может быть связано с образованием пересыщенного из жидкого состояния твердого раствора [5, 6].

Закалка этих сплавов в твердой фазе [5] от температуры, вплотную подходящей к точке солидуса, привела к существенному понижению электросопротивления и увеличению температурного коэффициента электросопротивления, причем чем выше температура закалки, тем меньше электросопротивление и больше его коэффициент. Этот результат истолковывается в [5], так как подтверждение образования пересыщенного (из жидкого состояния) твердого раствора марганца в алюминии, превышающего максимальную равновесную растворимость, и последующего распада его при дальнейших операциях нагрева под закалку. Разница в электросопротивлении литого сплава и сплава, закаленного в твердой фазе, должна соответствовать эффекту закалки из жидкого состояния.

Для проверки этих предположений было проведено исследование параметра кристаллической решетки быстро кристаллизовавшихся сплавов системы алюминий — марганец после различных видов термической обработки. Результаты исследования приводятся ниже. Определение параметра проводилось В. А. Константиновым. Отливка сплавов производилась на медную сетку, охлаждаемую быстрым током воды (рис. 1). Перед разливкой расплав выдерживался в течение 40 мин. при 760°; температура разливки составляла 750—760°. Сплавы приготовлялись из чистейшего алюминия и лигатуры алюминий — марганец, содержавшей некоторое количество железа. Состав исследованных сплавов по данным химического анализа приведен в табл. 1.

Присутствие железа могло вызвать уменьшение предельной равновесной растворимости марганца в алюминии [5].

Съемка рентгенограмм производилась с нижней стороны слитков, прилегающей к сетке, т. е. там, где осуществлялось максимально быстрое охлаждение. В отдельных случаях нижняя сторона слитков шлифовалась, чтобы устранить шероховатости, создаваемые сеткой; как правило, шлифовка не требовалась, так как отпечаток сетки существенно не сказывался на четкости линий на рентгенограммах. В случае шлифовки исследуемая поверхность образца подготавливалась на всех номерах бумаги и травилась в концентрированной соляной кислоте до выявления макроструктуры.

Таблица 1

Элементы в вес. %	
Mn	Fe
1,03	0,02
2,28	0,05
3,13	0,076
3,60	0,012
4,06	0,09
4,70	0,003
9,45	0,085

Слитки исследовались в следующих состояниях (см табл. 2):

1. Литом, со скоростью охлаждения расплава 60°/сек.

2. После закалки в воде от температуры 645°. Выдержка при 645°—1 час.

3. После закалки в воде от температуры 650°. Выдержка при 650°—1 час (температура плавления эвтектики 658°).

4. После отжига при температуре 460° в течение 5 суток с последующим охлаждением до 160° со скоростью 15°/час, далее с печью.

5. После закалки образцов, отожженных по режиму 4, закалка в воде от температуры 650°; выдержка 6 час.

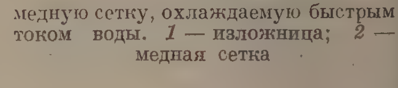
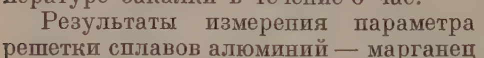


Рис. 1 Схема отливки сплавов на медную сетку, охлаждаемую быстрым током воды. *1* — изложница; *2* — медная сетка



В том случае, если выдержка в течение 1 часа при температуре закалки могла быть признана недостаточной, закалка была повторена после длительного отжига и выдержки при температуре закалки в течение 6 час.

Результаты измерения параметра решетки сплавов алюминий — марганец после различных видов термической обработки приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Точки, соответствующие параметру решетки литых сплавов, содержащих до 3% марганца, лежат на одной прямой.

Таблица 2

Результаты измерения параметра кристаллической решетки сплавов системы Al — Mn в kX. Точность измерения ± 0,0004 kX

Режим термической обработки	Содержание Mn вес. %							
	0	1,03	2,28	3,13	3,60	4,06	4,70	9,45
Литье на медную сетку, охлаждаемую водой	4,0419	4,0390	4,0350	4,0330	4,0330	4,0330	4,0330	4,0330
Закалка с 645° в воде. Выдержка 1 час	—	4,0390	4,0380	4,0380	—	4,0380	—	4,0380
Закалка с 650° в воде. Выдержка 1 час	—	4,0390	4,0380	4,0380	—	4,0380	—	4,0380
Отжиг при 460° в течение 5 суток, охлаждение со скоростью 15°/час до 160°, далее с печью	—	4,0395	4,0395	4,0395	—	4,0395	—	4,0395
Закалка отожженных по режиму 4 образцов при 650°, в воде. Выдержка при 650° 6 час.	—	4,0390	4,0380	4,0380	—	4,0380	—	4,0380

При дальнейшем увеличении концентрации марганца в сплаве до 9% параметр решетки не меняется. Необходимо отметить, что результаты замеров параметра решетки сплавов, содержащих до 3% марганца, близко совпадают с данными Фалькенхагена и Гофмана [2] и расходятся с ними при дальнейшем увеличении содержания марганца до 9%, очевидно, за счет большей скорости охлаждения, осуществленной в опытах Фалькенхагена и Гофмана.

Для сплавов, закаленных в твердой фазе, по всем трем вариантам и для всех составов сохраняется один и тот же параметр, равный 4,0380 kX, что примерно соответствует 1,4% марганца в твердом растворе.

При концентрации марганца, равной 1%, нет различия в параметрах решетки литого и закаленного сплава.

При большем содержании марганца совершенно отчетливо устанавливается разница в параметре решетки. Полученные результаты согласуются путем замера электрических свойств сплавов алюминий — марганец в пределах содержания 1—3% марганца [5].

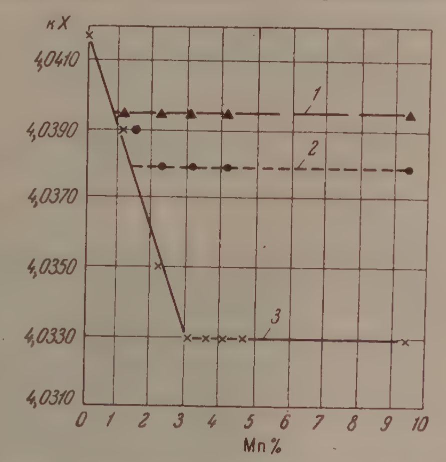


Рис. 2. Изменение параметров решетки быстрокристаллизовавшихся сплавов Al—Mn после различных видов термической обработки. *1* — отожженное состояние; *2* — закалка в воде от 650°; *3* — литое состояние

При испытании электрических свойств также не обнаруживается различия между литым и закаленным состоянием до 1% марганца, т. е. в пределах растворимости, даваемых диаграммой состояния, при дальнейшем увеличении содержания марганца в сплаве кривые электрических свойств, соответствующих литому и закаленному состоянию, не совпадают.

Параметр решетки оттоженных сплавов несколько увеличен (до 4,0395 kX), что примерно соответствует 0,8% марганца в растворе.

ВЫВОДЫ

Измерение параметра кристаллической решетки сплавов алюминий — марганец в различных состояниях термической обработки подтвердило, что эти сплавы, быстроохлажденные из жидкого состояния, могут содержать в твердом растворе бо́льшие количества марганца, чем это указывается диаграммой состояния. При последующей закалке в твердой фазе эффект закалки из жидкого состояния снижается, пересыщенный из жидкого состояния твердый раствор распадается и принимает концентрацию, соответствующую диаграмме состояния.

Поступила
9. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, ОНТИ, 1955.
2. G. Falkenhagen u. W. Hofmann, Zs. f. Metallknd., **43**, 69, 1952.
3. Д. А. Петров, Журн. физ. химии, **21**, 12, 1947.
4. И. Н. Фридляндер, Исследование форм роста кристаллов в зависимости от скорости охлаждения, Оборонгиз, 1948.
5. И. Н. Фридляндер, Н. С. Суворова, Исследование влияния повышенной скорости охлаждения в процессе кристаллизации на электрические свойства сплавов Al—Mn, 1948, Библиотека Московского авиационного технологического института.
6. И. Л. Рогельберг, Е. С. Шпичинецкий и В. В. Чутко, Сб. «Металловедение цветных металлов и сплавов, вып. 12, М., 1950.

СОРБЦИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВУЛКАНИЗАТАМИ НАТУРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

I. ИЗОТЕРМЫ ЭФФЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ

Г. Л. Старобинец

Распространение термодинамической теории набухания на системы типа: каучук — нерастворитель или каучук — полярный растворитель, сопряжено со значительными трудностями. Во-первых, расчеты энтропии таких систем сильно усложняются, так как узлы квазикристаллической решетки раствора занимают в данном случае не только одиночные молекулы жидкости, но и молекулярные группы. Во-вторых, энергетическое слагаемое свободной энергии играет в таких системах гораздо бóльшую роль, чем в системах каучук — неполярный растворитель.

Еще более сложной задачей является термодинамический расчет систем высокополимер — бинарная смесь, с которыми очень часто приходится иметь дело на практике. В настоящее время еще неизвестны соотношения, описывающие термодинамические функции любой бинарной системы в зависимости от состава. До тех пор пока эта задача не будет решена, невозможен строгий термодинамический расчет тройных систем полимер — жидкость 1 — жидкость 2. Главным образом поэтому оказались мало удачными попытки распространить термодинамическую теорию набухания каучука в одной жидкости на бинарные смеси [1]*.

Однако, по крайней мере, при изучении набухания сетчатых высокополимеров возможен другой подход к проблеме. Количество и состав поглощенного полимером раствора могут быть предсказаны при помощи теории адсорбции из бинарного раствора. При таком подходе тройная система полимер — жидкость 1—жидкость 2 рассматривается как бинарная система, находящаяся в силовом поле адсорбента. Попытки применения теории адсорбции при изучении набухания каучукоподобных высокополимеров в однокомпонентных системах описаны в литературе [3]. Данные о набухании в двухкомпонентных системах не интерпретировались до сих пор под таким углом зрения. В настоящей статье изложены результаты изучения эффективной сорбции бинарных растворов различной природы вулканизатами НК и СК.

Поскольку избирательная сорбция проявляется сильнее всего в некоторых бинарных системах типа растворитель — нерастворитель, особое внимание было уделено изучению систем такого рода. Из бездипольных растворителей каучука были взяты бензол, циклогексан, четыреххлористый углерод и п-дихлорбензол; из растворителей с небольшим дипольным моментом — толуол и из полярных растворителей были изучены хлороформ, иодистый этил и бромистый пропил. В качестве нерастворителей были взяты спирты (метиловый, этиловый, н-пропиловый, н-бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, бензиловый), кислоты (уксусная, изовалериановая, бензойная, салициловая), ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, фенол, нитробензол, гексан, диоксан. Из систем растворитель 1 — раство-

* Замечание С. М. Липатова [2] о том, что в области термодинамического изучения растворов высокополимеров экспериментальная работа значительно отстает от теоретической, в особенности справедливо применительно к системам высокополимер — бинарный раствор.

тель 2 были изучены следующие: бензол — циклогексан, бензол — бромистый пропил, бензол — иодистый этил и бензол — хлорбензол. Была же изучена одна система типа нерастворитель 1 — нерастворитель 2, именно: система гексан — диоксан.

В настоящей статье автор ставит перед собой задачу выяснить зависимость между видом изотерм эффективной сорбции растворителя и термодинамическими свойствами бинарных растворов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Рассмотрим равновесие между полимером и бинарным раствором.

Из условия равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах, находящихся в равновесии, следует

$$\frac{a_1^n}{a_1} = \exp\left\{\frac{(\mu_1)_0 - (\mu_1^n)_0}{RT}\right\}, \qquad (1)$$

— термодинамическая активность, $(\mu_1)_0$— химический потенциал в стандартном состоянии, индекс n обозначает фазу полимера.

Аналогично для второго компонента

$$\frac{a_2^n}{a_2} = \exp\left\{\frac{(\mu_2)_0 - (\mu_2^n)_0}{RT}\right\}. \qquad (2)$$

Выражения $[(\mu_1)_0-(\mu_1^n)_0]$ и $[(\mu_2)_0-(\mu_2^n)_0]$ называют сорбционными потенциалами компонентов 1 и 2*.

Значения сорбционных потенциалов могут быть рассчитаны из экспериментальных данных о распределении компонентов бинарного раствора между обеими фазами в разбавленных растворах. В самом деле, для стандартных состояний имеем

$$\left(\frac{a_1^n}{a_1}\right)_{N_1\to 0} = \left(\frac{N_1^n}{N_1}\right)_{N_1\to 0} = K_1; \qquad (3)$$

$$\left(\frac{a_2^n}{a_2}\right)_{N_2\to 0} = \left(\frac{N_2^n}{N_2}\right)_{N_2\to 0} = K_2. \qquad (4)$$

В этих равенствах N_1 и N_2 —мольные доли, K_1 и K_2 — значения коэффициентов распределения компонентов между полимером и раствором.

Отсюда очевидна целесообразность изучения кривой равновесия ** между полимером и бинарным раствором в области разбавленных растворов. Это тем более важно, что знаки и величины сорбционных потенциалов обоих компонентов позволяют предсказать форму изотермы эффективной сорбции. Так как величину сорбции принято относить к одному грамму сорбента, уравнение для расчета эффективной сорбции первого компонента принимает вид [5, 6]:

$$a_1^{эфф} = (n_1 + n_2)(N_1^n - N_1), \qquad (5)$$

где $a_1^{эфф}$— величина эффективной сорбции первого компонента в *г-молях* на грамм сорбента, n_1 и n_2 — числа молей первого и второго компонентов соответственно, сорбированных одним граммом сорбента.

Из соотношений (1), (2) следует, что если значения сорбционных потенциалов обоих компонентов положительны или отрицательны, изотермы эффективной сорбции S-образны и зеркально симметричны друг другу. Если значения сорбционных потенциалов обоих компонентов имеют про-

* Четкое разграничение понятий работа адсорбции и адсорбционный потенциал компонента дано в работах А. В. Киселева [4].

** Т. е. кривой: мольная доля компонента в полимере — мольная доля этого же компонента в равновесном растворе.

тивоположные знаки, изотерма сорбции изображается колоколообраз кривой, расположенной полностью или выше, или ниже оси абсцисс.

Таким образом можно предвидеть существование четырех типов и терм эффективной сорбции. В работах, посвященных изучению сорб бинарных растворов на пористых сорбентах [7—11], встречаются по все предсказанные термодинамически типы изотерм.

В настоящей работе будет показано, что величина эффективной сорб растворителя из системы растворитель — нерастворитель тесным обра связана со знаком и величиной отклонения бинарных систем от зако идеальных растворов. В качестве меры отклонения от этих законов выбр в согласии со Скетчардом [12, 13] величина избыточной свободной энер образования 1 *г-моля* раствора. В бинарных системах, составленных из ного и того же растворителя и членов гомологического ряда нераство телей (например, спиртов и т. д.), избыточная свободная энергия убыв в том же направлении, в котором убывает величина $(\mu_1)_0$ уравнения В то же время величина $(\mu_1^n)_0$ уравнения (1) мало меняется при перех от одного нерастворителя к другому (при одном и том же растворител Таким образом в ряду бинарных систем растворитель — члены гомоло ческого ряда нерастворителей значения сорбционного потенциала раст рителя и избыточной свободной энергии образования 1 *г-моля* раств меняются симбатно [14].

Должна наблюдаться существенная разница между величинами из рательной сорбции из бинарных систем с положительными и из сист с отрицательными отклонениями от идеального поведения. Посколь из систем с положительными отклонениями наиболее вероятна сорбц компонента, содержащегося в растворе в меньшей концентрации (в пр тивном случае избыточная свободная энергия раствора возрастет), коэф циент распределения этого компонента может достигать величин, з чительно превышающих единицу. Кривая равновесия между полимер и раствором станет при этом резко асимметричной, а величина избирател ной сорбции — большой.

Из систем с отрицательными отклонениями наиболее вероятна преим щественная сорбция полимером компонента, присутствующего в раство в избытке. Теоретически возможный диапазон изменения коэффициен распределения компонента, присутствующего в растворе в меньшем кол честве, лежит в данном случае между нулем и единицей, а в действител ности этот диапазон гораздо у́же. Следовательно, величина избирательн сорбции из таких систем должна быть меньше, чем из бинарных сист с положительными отклонениями от идеального поведения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты, описанные, в настоящей статье, проведены со следующими ву канизатами:

1. Вулканизат натурального каучука состава: НК — 100 вес. ч., стеарин 1 вес. ч., каптакс—1,5 вес. ч., окись цинка — 5 вес. ч. и сера — 2 вес. ч. Вулкани ция производилась при температуре 132°С в течение 50 мин.

2. Вулканизат натрийбутадиенового каучука состава: СК (пластичность 35) — вес. ч., каптакс — 0,25 вес. ч., ДФГ — 2 вес. ч., цинковые белила — 2 вес. ч., с арин — 1 вес. ч., канифоль — 0,5 вес. ч., сажа ламповая — 120 вес. ч., сера — вес. ч., машинное масло — 23 в. ч., олеиновая кислота — 0,5 вес. ч. Вулканиза производилась при температуре 140°С в течение 15 мин.

Методика экстрагирования образцов, изготовленных из этих вулканизатов, а т же методики изучения сорбции и интерферометрического анализа состава сорба описаны в предыдущих сообщениях [15,16]. В системах бензол — нитробензол, б зол —фенол и бензол—хлорбензол, диоксан—бензойная кислота и диоксан—сали ловая кислота анализ равновесного раствора производился при помощи рефракто тра Пульфриха. В системах бензол — пропилбромид и бензол — этилиодид ком ненты которых сильно различаются значениями удельных весов, был применен п нометрический метод анализа состава равновесных растворов. Вещества тщател очищались. Методика очистки большинства применявшихся веществ описана в о бликованных сообщениях [17, 18].

В настоящей работе сорбция вулканизатами изучалась в большинстве чаев в фазе насыщенных паров, находящихся в равновесии с бинарным твором. Сопоставление результатов изучения сорбции из смесей насыных паров и из бинарных растворов в ряде бинарных систем убедило в том, что изотермы эффективной сорбции в обоих случаях совпадают. о же время изучение сорбции из парообразной фазы имеет ряд эксперитальных преимуществ, одним из которых является возможность более ного определения количеа и состава поглощенного имером раствора.

Для нахождения равноных значений сорбции дане кинетических опытов обатывались при помощи роко распространенного года Скотта и Мага [19]. эснове этого метода лежат же формальные идеи, на торых основывается матетический анализ кривой диментации.

Равновесные значения рбции достигаются незавимо от пути проведения процса. Например, равновесе значения сорбции смесей ров бензола и н-бутилово-

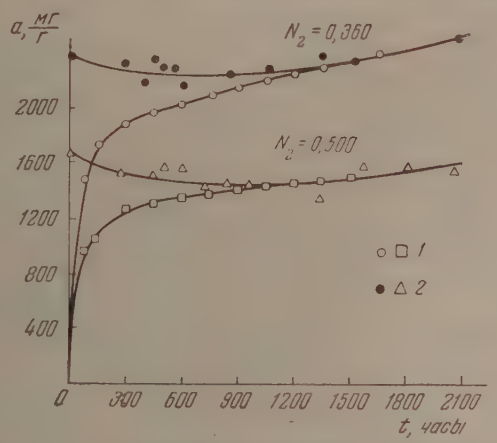


Рис. 1. *1* — сорбция насыщенного пара; *2* — сорбция раствора

спирта вулканизатом НК фиксировались двумя независимыми путями:

1. Сорбция протекала в фазе насыщенного пара.
2. Образцы набухали трое суток в жидкой фазе, а затем переносились парообразную фазу. Для растворов, у которых мольные доли спирта вны 0,360 и 0,500, результаты опытов изображены на рис. 1.

Точки, соответствующие нулевому времени, показывают, какие колиства жидкости поглощаются за трое суток (в расчете на грамм каучука). ои перенесении из жидкости в фазу пара образцы сперва медленно отбуют, а затем кривые для обоих путей сливаются*.

Рассчитанные нами изотермы эффективной сорбции растворителя из да бинарных смесей изображены на рис. 2—9.

В тех случаях, когда изучалась сорбция из смеси двух растворителей апример, система бензол — пропилбромид) или из смеси двух нерастволтелей (например, система гексан — диоксан), изотерма изображает рбцию компонента менее полярного или обладающего меньшей величиной дельной энергии кохезии.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рассмотрение рис. 2—9 подтверждает соображения, изложенные в теотическом введении. Чем больше положительное значение избыточной ободной энергии образования бинарного раствора, тем больше величина бирательного поглощения растворителя из данной системы. В системах

* Каждой точке рис. 1 соответствует отдельно поставленный эксперимент. бухание образцов, перенесенных из жидкости в парообразную фазу, связано с испрением микрокапелек жидкости различных радиусов кривизны. Набор размеров крокапелек, естественно, колеблется в довольно широких пределах при переходе одного образца к другому. В этом заключается причина разброса точек на крий пути *2*. Напротив, кривая сорбции пара проходит, как это видно из рис. 1, совернно гладко. Опыты, результаты которых изображены на рис. 1, выполнены совмею с Х. М Александровичем.

растворитель — гомологический ряд нерастворителей (например, спирт максимальное значение избыточной свободной энергии образования 1 г-ля раствора убывает с увеличением молекулярного веса нерастворите Величина максимальной эффективной сорбции растворителя убыв в этом же направлении, как это н лядно видно из рассмотрения изоте сорбции, изображенных на рис. 8, 9.

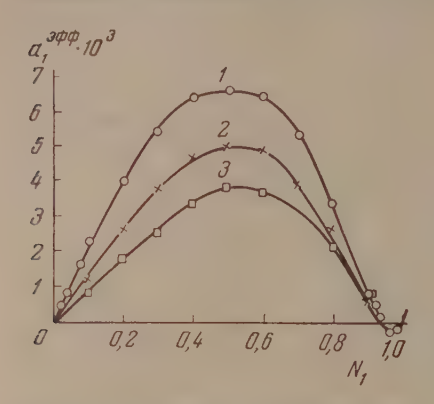


Рис. 2. *1* — бензол — метиловый спирт; *2* — бензол — этиловый спирт; *3* — бензол — н-бутиловый спирт. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

Рис. 7, на котором изображе изотерма эффективной сорбции сис мы хлороформ — ацетон вулкани том НК, иллюстрирует влияние рицательных отклонений от зак Рауля на сорбционный проце В противоположность, например, стеме бензол — ацетон, из разбавл ных растворов хлороформа в аце не сорбируется избирательно не х роформ, в котором каучук набух несравненно сильнее, чем в бензо а ацетон.

Из смеси двух растворителей па бензол — хлорированный раст ритель, как это видно на рис. преимущественно сорбируется в небольшой степени хлорированный р творитель (сорбция бензола отрицательна).

Значения коэффициентов распределения и сорбционных потенциалов при темпе туре 20 °С

Бинарная система	K_1	K_2	ψ_1 ккл/г-моль	ψ_2 кал/г-моль
Сорбент — вулканизат натурального каучука				
Бензол — метиловый спирт	12,5	1,25	1471	130
Бензол — этиловый спирт	10,50	1,15	1369	81
Бензол — н-пропиловый спирт	9,00	1,11	1279	61
Бензол — н-бутиловый спирт	7,30	1,00	1157	0
Бензол — ацетон	1,65	0,90	292	—61
Бензол — этилацетат	1,20	1,55	255	106
Бензол — диоксан	1,00	1,00	0	0
Толуол — метиловый спирт	12,50	0,90	1457	—61
Толуол — этиловый спирт	9,00	0,83	1270	—108
Толуол — н-бутиловый спирт	6,00	0,84	1043	—101
Толуол — н-пропиловый спирт	8,50	0,87	1246	—61
Толуол — диоксан	1,43	0,95	208	—30
Четыреххлористый углерод — метиловый спирт	14,00	1,20	1537	106
Четыреххлористый углерод — этиловый спирт	13,00	1,00	1493	0
Четыреххлористый углерод — ацетон	4,00	0,77	804	—152
Гексан — диоксан	1,40	1,25	196	130
Хлороформ — ацетон	0,55	0,95	—348	—30
Сорбент — вулканизат синтетического каучука				
Бензол — метиловый спирт	17,50	1,15	1667	81
Бензол — этиловый спирт	14,30	1,00	1549	0
Бензол — н-бутиловый спирт	8,70	0,90	1260	—61

Асимметричность S-образных кривых эффективной сорбции легко объясняется при рассмотрении величин сорбционных потенциалов, приведенных в таблице и рассчитанных при помощи уравнений:

$$\psi_1 = RT \ln K_1, \qquad (6)$$

$$\psi_2 = RT \ln K_2, \qquad (7)$$

где K_1 и K_2— коэффициенты распределения компонентов.

Из таблицы видно, что для большинства систем растворитель — нерастворитель величины сорбционных потенциалов нерастворителя значи-

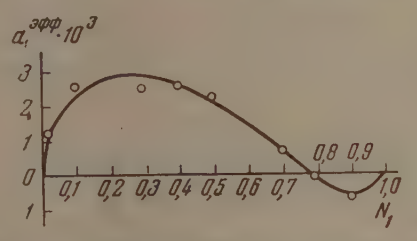


Рис. 3. Система бензол — уксусная кислота. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

Рис. 4. Система бензол этилацетат. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

тельно меньше величин сорбционных потенциалов растворителя. Выигрыш энергии при сорбции растворителя носит преимущественно энтропийный характер, в то время как при сорбции нерастворителя имеет место более или менее прочная фиксация его молекул на сорбционных центрах полимера. По мере того как прочность фиксации молекул нерастворителя уменьшается или благодаря экранированию дипольного момента (см. систему бензол — этилацетат), или димерной ассоциации (бензол — жирные кислоты), значения сорбционных потенциалов обоих компонентов перестают сильно различаться и S-образная кривая эффективной сорбции становится более симметричной (рис. 3, 4).

Сравнение изотерм эффективной сорбции бензола из систем бензол — спирты при температурах 20 и 50° (рис. 10) показывает, что эффективная

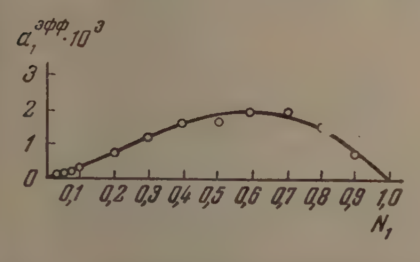


Рис. 5. Система бензол — ацетон при 20°С. Сорбент—вулканизат НК

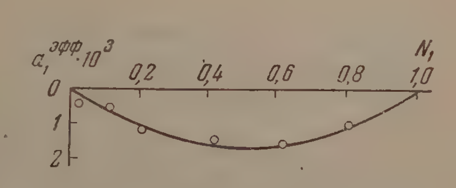


Рис. 6. Система бензол — пропилбромид. Сорбент — вулканизат НК

сорбция бензола практически не меняется с температурой. Это объясняется тем, что уменьшение избирательного поглощения бензола с повышением температуры компенсируется возрастанием общего числа поглощенных молекул, вследствие чего произведение этих величин почти не меняется с температурой.

Из таблицы видно, что сорбционные потенциалы растворителя имеют несколько большие значения для вулканизата СК по сравнению с вулканизатом НК. Для сорбционных потенциалов нерастворителя наблюдаются обратные отношения. Таким образом избирательный характер сорбции растворителя выражен несколько сильнее у вулканизата СК. Это объясняется, вероятно, тем, что двойные связи структуры 1—2 являются более слабыми сорбционными центрами молекул нерастворителя, чем двойные связи структуры 1—4. Такое допущение подтверждается тем, что находящиеся в боковых цепях двойные связи структуры 1—2 менее активны к окислителям, чем двойные связи структуры 1—4 [20, 21].

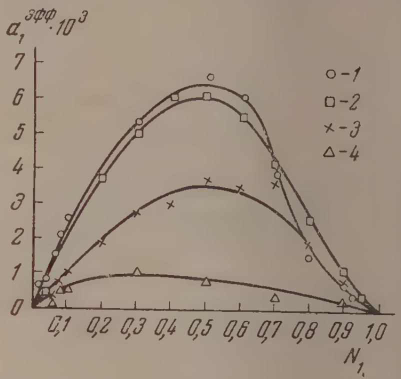


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Система хлороформ — ацетон. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

Рис. 8. *1* — толуол — метиловый спирт; *2* — толуол — этиловый спирт; *3* — толуол — н-бутиловый спирт; *4* — толуол — диоксан. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

На рис. 11, 12 изображены изотермы эффективной сорбции систем:

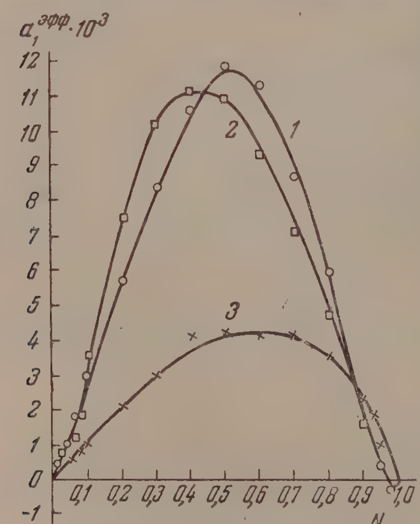


Рис. 9. *1* — CCl_4 — метиловый спирт; *2* — CCl_4 — этиловый спирт; *3* — CCl_4 — ацетон. Сорбент — вулканизат НК при 20° С

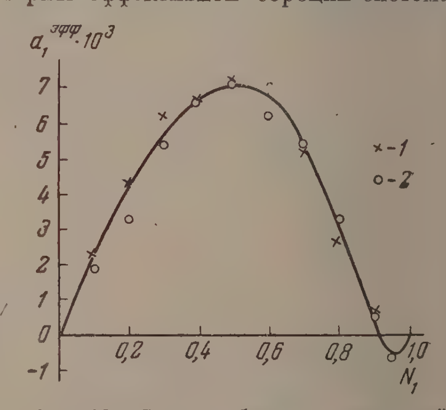


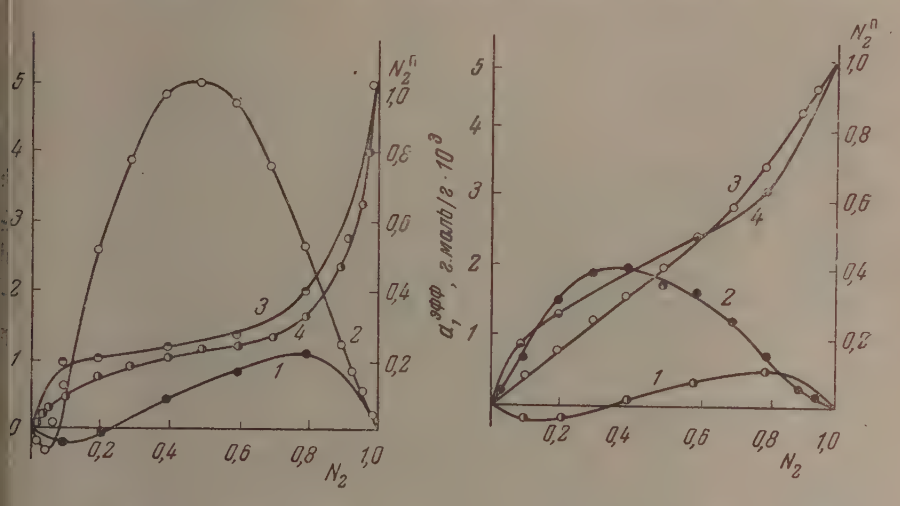
Рис. 10. Система бензол — метиловый спирт; *1* — при 20°С; *2* — при 50°С. Сорбент — вулканизат НК. Сорбция из раствора

бензол — этиловый спирт и бензол — ацетон вулканизатом НК и активированным углем. На этих же рисунках изображены кривые равновесия между обоими сорбентами и растворами*.

Из рисунков видно, что S-образные изотермы эффективной сорбции растворителей более или менее симметричные для угля, превращаются

* Изотермы эффективной сорбции и кривые равновесия для угля рассчитаны при помощи экспериментальных данных работы [22].

ри переходе к вулканизату НК в крайне асимметричные S-образные кри-
ие. В системе бензол — ацетон отрицательная ветвь S-образной изотермы
олностью исчезает. Далее обращает на себя внимание тот факт, что мак-
мумы на изотермах вулканизата НК лежат гораздо выше, чем на изотер-
х активированного угля. Так, величина сорбции бензола из системы



р. 11. Бензол — этиловый спирт. *1* — фективная сорбция бензола углем; *2* — фективная сорбция бензола вулканизатом НК; *3* — $N_2^{y_2}$—N_2; *4*—N_2^n—N_2

Рис. 12. Бензол — ацетон. *1* — эффективная сорбция бензола углем; *2* — эффективная сорбция бензола вулканизатом НК; *3* —$N_2^{y_2}$—N_2; *4*—N_2^n—N_2

нзол — ацетон составляет $1{,}1\cdot10^{-3}$ *г-моль* для угля и $5\cdot10^{-3}$ *г-моль* я вулканизата НК. Максимальное значение сорбции четыреххлористого лерода из систем четыреххлористый углерод — метиловый спирт углем вулканизатом равны $1{,}5\cdot10^{-3}$ *г-моль/г* и $12\cdot10^{-3}$ *г-моль/г* соответственно. рбционные потенциалы четыреххлористого углерода и метилового спирта и сорбции углем равны, согласно Элтону [23], 1,0 и 1,1 *ккал* соответственно. При сорбции вулканизатом НК сорбционные потенциалы этих же ществ равны согласно нашим расчетам 1,54 и 0,11 *ккал* (см. таблицу). ким образом сорбция четыреххлористого углерода каучуком энергенески несравненно выгоднее, чем сорбция метилового спирта. Аналоные отношения имеют место и в других системах типа растворитель — растворитель. Выигрыш энергии при сорбции таких систем углем обуовлен, главным образом, дисперсионным взаимодействием [24], величина торого не столь различна для обоих компонентов раствора. Поэтому бразная изотерма эффективной сорбции углем более симметрична, чем отерма аффективной сорбции каучуком, и максимальные значения сорбции оих компонентов не столь сильно различаются.

Из сказанного следует, что многие бинарные смеси, в особенности еси типа растворитель — нерастворитель каучука, обладающие полотельной избыточной свободной энергией, могут быть разделены при пощи каучука и его вулканизатов гораздо эффективнее, чем при помощи тивированного угля. Отмеченные особенности каучука как сорбента едует, нам кажется, иметь в виду при использовании каучука и его вулизатов в хроматографии.

Нами изучены сорбционные свойства вулканизатов НК и СК, содерщих переменные количества серы [14] и сажи. При этом оказалось, что д кривой равновесия между полимером и бинарным раствором не зависит

ни от степени вулканизации, ни от степени наполнения каучука. Таким о
разом фактор интенсивности сорбционного процесса определяется толь
природой каучука. С изменением состава и степени сетчатости вулкан
зата меняется лишь фактор емкости сорбционного процесса.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция бинарных растворов экстрагированными вулкан
затами натурального и натрийбутадиенового каучука во всем диапазо
изменения составов бинарных систем: бензол — низшие спирты, бензол
низшие кислоты, бензол — полярные дериваты бензола, толуол — ни
шие спирты, четыреххлористый углерод — низшие спирты, п-дихлорбе
зол — низшие спирты, бензол — ацетон, бензол — этилацетат, хлор
форм — ацетон, хлороформ — метилэтилкетон, бензол — иодистый эти
бензол — пропилбромид, гексан — диоксан. Во всех перечисленных
стемах изучено распределение низкомолекулярных компонентов меж
полимером и бинарным раствором. При помощи этих данных определе
коэффициенты распределения компонентов между обеими фазами и р
считаны значения сорбционных потенциалов компонентов. Для всех сист
построены изотермы эффективной сорбции растворителя.

2. Имеется тесная связь между величиной эффективной сорбции р
творителя из систем типа растворитель — нерастворитель и природ
бинарного раствора. Эффективная сорбция растворителя тем больше,
больше положительная величина избыточной свободной энергии образо
ния бинарного раствора. Из систем, характеризующихся отрицательны
значениями избыточной свободной энергии, растворитель сорбируется
бирательно в гораздо меньшей степени, чем из систем с положительны
отклонениями от законов идеальных растворов. При сорбции бинарн
растворов каучуком реализуются все четыре типа изотерм эффективн
сорбции, существование которых может быть предсказано на основан
термодинамических соображений.

3. Сопоставлены изотермы эффективной сорбции одних и тех же бин
ных систем типа растворитель — нерастворитель вулканизатами каучу
и активированным углем. Максимальная величина эффективной сорбц
растворителя гораздо больше у каучука, чем у угля. Избирательный
рактер сорбции также выражен сильнее у каучука: отрицательная ве
S-образной изотермы сорбции бинарного раствора углем почти полност
исчезает при сорбции того же раствора вулканизатами каучука. Отсю
следует, что многие бинарные жидкие системы, а также смеси насыщенн
паров, могут быть разделены при помощи каучука и его вулканизатов
раздо эффективнее, чем при помощи активированного угля. Этот вы
может иметь практическое значение, тем более что эффективная сорбц
каучуком мало меняется с температурой и процесс десорбции протек
у каучука гораздо легче, чем у угля.

4. Установлено, что вид кривой равновесия между полимером и бин
ным раствором не зависит ни от степени вулканизации каучука, ни от сод
жания в нем активных наполнителей. Отсюда следует, что фактор инт
сивности сорбционного процесса определяется только природой каучу
и не зависит от состава вулканизата.

5. Из анализа экспериментального материала следует, что сорбц
растворителя представляет собой, главным образом, неупорядоченное с
шение его молекул и отрезков цепей полимера. При сорбции нераство
теля имеет место более или менее прочная фиксация его молекул на со
ционных центрах полимера.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
14. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Tranz. Farad. Soc., **40**, 463, 468, 1944.
2. С. М. Липатов, Высокомолекулярные соединения, вып. 11, 25, 1951.
3. M. Dole, Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 705, 1949.
4. А. В. Киселев, Усп. химии, **15**, 456, 1946; Журн. физ. химии, **20**, 239, 1946.
5. F. Bartell a. C. Sloan, Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 1637, 1929.
6. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, **12**,, 11, 1938.
7. H. Rowley, R. Olney a. W. Innes, Journ. Amer. Chem. Soc.,**72**, 5180, 1950.
8. W. Innes a. H. Rowley, Journ. Phys. Chem., **49**, 411, 1945.
9. W. Innes a. H. Rowley, Journ. Phys. a. Coll. Chem., **51**, 1154, 1172, 1947.
10. Г. Ф. Лесохина, К. Л. Гольберт и А. А Жуховицкий, Журн. физ. химии, **22**, 363, 968, 1948.
11. Г. Ф. Лесохина, О. М. Подуровская и К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, **22**, 961, 1948.
12. G. Scatchard a. C. Raymond., Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1278, 1938.
13. G. Scatchard, S. Wood a. J. Mochel, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**.
14. Г. Л. Старобинец, Диссертация, Белорусский государственный ун-т им. В. И. Ленина, Минск, 1955.
15. Г. Л. Старобинец и В. С. Комаров, ДАН, **86**, 771, 1952; Колл. журн. **15**, 60, 1953.
16. Г. Л. Старобинец и Х. М. Александрович, Колл. журн., **16**, 287, 1954.
17. Г. Л. Старобинец и К. С. Старобинец, Журн. физ. химии, 25,753, 759, 1951.
18. Г. Л. Старобинец, К. С. Старобинец и Л. А. Рыжикова, Журн. физ. химии, **25**, 1186, 1951.
19. R. Scott a. M. Magat, Journ. Polymer Sci., **4**, 555, 1949.
20. Б. А. Догадкин, Труды 1-й и 2-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, М., 1945, стр. 40.
21. А. С. Кузминский и И. Н. Лешнев, ДАН, **70**, 1021, 1950.
22. F. Tryhorn a. W. Whyatt Trans. Farad. Soc., **21**, 399, 1925; **22**, 134, 1926.
23. E. Elton, Journ. Chem. Soc., 2458, 1951; 1955, 1952.
24. М. М. Дубинин, Усп. химии, **21**, 513, 1952.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ КАК ПОДХОД К ТЕОРИИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ

II. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ОКИСИ ХРОМА

А. А. Баландин и А. А. Толстопятова

В предыдущем сообщении [1] был рассмотрен предложенный одним из авторов кинетический метод определения энергии связи реагирующих атомов с катализатором, основанный на мультиплетной теории. Этим методом были экспериментально определены энергии связи Q атомов Н, С и О с хромом в окиси хрома, Q_{HCr}, Q_{CCr} и Q_{OCr}. Окись хрома осаждалась содой из раствора нитрата при 60°.

Для определения энергий связи с хромом оказалось возможным воспользоваться также данными нескольких кинетических работ, выполненных в нашей лаборатории, сочетая их с описанными в [1] результатами. Эти работы касались катализа разных веществ на окиси хрома, приготовленной разными способами. Таким образом удалось получить данные о влиянии способа приготовления катализатора и строения молекул на Q_{HCr}, Q_{CCr} и Q_{OCr}. Найдено, что такое влияние может быть значительным.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Ниже кроме [1] использованы результаты следующих работ.

В работе одного из авторов и А. И. Кукиной [2] описан катализатор Cr_2O_3 № 7, приготовленный тем же способом, как и в работе [1]. Для него была определена энергия активации реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта $\varepsilon_{2,H_2} = 10{,}5$ и $\varepsilon_{3,H_2O} = 14{,}8$ *ккал/моль*, что близко к результатам настоящей работы. Таким образом воспроизводится катализатор. Путем сочетания данных работы [2] с результатами, полученными в [1] для метилциклогексана на окиси хрома, были рассчитаны энергии связи и адсорбционные потенциалы.

В работе авторов и К. А. Дулицкой [3] определены энергии связи С, Н и О с поверхностью окиси хрома, полученной из нитрата хрома осаждением аммиаком, и с поверхностью окиси хрома, нанесенной на асбест, полученной из нитрата хрома, осажденного содой.

В работе авторов и П. Тетени [4] были определены энергии связи для окиси хрома на асбест, полученной прокаливанием бихромата аммония.

В работах одного из авторов и Г. В. Исагулянца [5, 6] были определены истинные энергии активации реакций дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетралина и β-метилтетралина на окиси хрома на асбесте, полученной из бихромата аммония восстановлением последнего в растворе и осаждением аммиаком. Поскольку ε_1 для дегидрогенизации метилциклогексана в работе [1] оказалась близкой к таковой в работах с Г. В. Исагулянцем [5, 6], то было сочтено возможным из данных по изопропиловому спирту работы [1] и данных для шестичленных углеводородов из работ [5, 6] рассчитать энергии связи последних с окисью хрома.

Результаты, полученные с использованием указанных работ, собраны в табл. 1.

Таблица 1

Энергии активации ε, энергии связи атомов реагирующих молекул с катализатором $Q_{АК}$, адсорбционные потенциалы q и потенциальные барьеры E в *ккал/моль* на окиси хрома различного способа приготовления

Катализаторы	Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация спиртов и кислот ε_2	Дегидратация спирта ε_3	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	q_1	q_2	q_3	$-E_1$	$-E_2$	$-E_3$
Cr_2O_3, приготовленный из нитрата хрома осаждением содой [1]			Среднее	54,7	11,0	71,8						
Cr_2O_3, приготовленный из нитрата хрома осаждением содой	C_6H_{12} 34,5	изо-C_3H_7OH 10,5	изо-C_3H_7OH 14,8	53,4	14,1	66,2	135,0	187,1	143,8	46,0	14,0	19,7
Катализатор № 7 [2]	$CH_3C_6H_{11}$ 38,0 38,6	изо-C_3H_7OH 10,5 10,5	изо-C_3H_7OH 14,8 14,8	52,2 52,1	12,9 12,6	69,6 70,2	130,2 129,4	186,9 187,0	147,6 147,5	50,6 51,5	14,0 14,0	19,7 19,7
Cr_2O_3, приготовленный из нитрата хрома осаждением аммиаком*	$CH_3C_6H_{11}$ 22,0 22,0 22,0	изо-C_3H_7OH 12,35 13,2 9,8	изо-C_3H_7OH 13,95 15,2 15,3	55,8 56,1 58,4	20,0 19,8 17,5	52,9 51,5 53,7	152 152 152	184 183 188	149 147 147	29,3 29,3 29,3	16,5 17,6 13,1	18,6 20,3 20,4
			Среднее	56,7	19,1	52,7						
	$CH_3C_6H_{11}$ 22,0	$HCOOH$ 32,0	изо-C_3H_7OH 15,3	43,6	32,2	39,0	152	158	147	29,3	42,6	20,4

Таблица 1 (*продолжение*)

Катализаторы	Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация спиртов и кислот ε_2	Дегидратация спирта ε_3	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	q_1	q_2	q_3	$-E_1$	$-E_2$	$-E_3$
Cr_2O_3, на асбесте из нитрата хрома, осажденного содой*	$CH_3C_6H_{11}$ 26,26	изо-C_3H_7OH 17,10	28,6	60,7	11,9	44,9	145	178	129	35,8	22,8	38,1
	$CH_3C_6H_{11}$ 26,96	HCOOH 35,0	изо-C_3H_7OH 28,6	48,8	23,8	33,2	145	155	129,6	35,9	46,0	38,1
Cr_2O_3 на асбесте из бихромата аммония, восстановленного метиловым спиртом в присутствии H_2SO_4, осажденного аммиаком [3] и Cr_2O_3 из нитрата хрома, осажденного аммиаком*	C_6H_{12} 25,9	изо-C_3H_7OH 9,8	15,3	56,9	16,3	57,9	146,5	188,0	147,4	34,5	13,0	20,0
	$CH_3C_6H_{11}$ 23,7	изо-C_3H_7OH 9,8	15,3	57,8	17,0	55,7	149,6	188,3	147,5	31,6	13,0	20,0
	$(CH_3)_2C_6H_{10}$(1,3) 22,2	изо-C_3H_7OH 9,8	15,3	52,2	17,6	54,0	151,4	188,0	147	29,6	13,0	20,0
	29,7	изо-C_3H_7OH 9,8	15,3	55,8	15,0	61,5	141,6	188,1	147,3	39,6	13,0	20,0
	(β) 30,4	изо-C_3H_7OH 9,8	15,3	55,4	14,8	62,1	140,4	188	147	40,6	13,0	20,0

Катализаторы	Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация углеводородов ε_2	Дегидратация спирта ε_3	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	q_1	q_2	q_3	$-E_1$	$-E_2$	$-E_3$
Cr_2O_3 на асбесте из бихромата аммония, восстановленного метиловым спиртом в присутствии H_2SO_4, осажден. аммиаком [3]*** и Cr_2O_3 на асбесте из нитрата хрома, осажденного содой*	C_6H_{12} 28,5	17,1	изо-C_3H_7OH 28,6	60,2	11,3	46,6	143	178	129	34,5	22,8	38,1
	$CH_3C_6H_{11}$ 26,6	17,1	изо-C_3H_7OH 28,6	60,9	11,9	44,6	145	178	129	34,5	22,8	38,1
	$(CH_3)_2C_6H_{10}$ (1,3) 24,8	17,1	28,6	61,4	12,5	42,8	148	177	129	33,0	22,8	38,1
	33,7	17,1	28,6	58,4	9,5	51,8	136	178	45,0	22,8	22,8	38,1
	(β) 35,7	17,1	28,6	57,8	8,9	53,8	133	178	129	47,6	22,8	38,1
Cr_2O_3 на асбесте**, полученного и [3] прокаливанием бихромата аммония***	$CH_3C_6H_{11}$ 27,1	26,9	изо-C_3H_7OH 33,9	57,7	14,8	35,1	145	165	122	36,1	35,9	45,2

* Из работы с К. А. Дулицкой [3].
** Из работы с П. Тетени [4].
*** Истинная энергия активации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении табл. 1 снова подтверждается одинаковая ориентация молекул реагирующих углеводородов относительно поверхности, значения E_1 на этом катализаторе для циклогексана (34,5) и метилциклогексана (38,0 и 38,6) близки между собой (табл. 1) (как и в работах [5,6]). Различия в E для изопропилового и н-бутилового спиртов (табл. 8 в [1]), имеющие место на окиси хрома, в отличие от окиси алюминия [7], следует объяснить осложнениями реакции с бутиловым спиртом; указанными в [1], возможно также образование из бутилена следов бутадиена (ср. [8]), который полимеризуется и с повышением температуры отравляет катализатор. Далее подтверждается, что способ приготовления катализатора влияет на ε (см. табл. 1).

Что касается энергий связи, то полученные значения Q_{HCr}, Q_{CCr} и Q_{OCr} во всех случаях имеют вероятный порядок величины. Не получается никаких несообразностей, вроде отрицательных, слишком больших или, наоборот, близких к нулю величин.

Значения Q_{HCr}, Q_{CCr} и Q_{OCr} на катализаторе одного и того же способа приготовления держатся достаточно постоянными для разных реакций в соответствии с тем, что требует теория. Это видно из табл. 8 в [1] (кроме строк для бутилового спирта, см. в [1]) и из каждого раздела табл. 1.

Очень существенно, что в среднем значения Q_{HCr}, Q_{CCr} и Q_{OCr}, в частности, и средние значения из табл. 8 в [1], равные $Q_{\mathrm{HCr}} = 54{,}7$; $Q_{\mathrm{CCr}} = 11{,}0$; $Q_{\mathrm{OCr}} = 71{,}8$, оказываются близкими к значениям энергии связи для никеля $Q_{\mathrm{HNi}} = 55$; $Q_{=\mathrm{CNi}} = 19$; $Q_{\mathrm{ONi}} = 48{,}5$, определенными совсем другими способами*.

Все эти результаты служат доказательтством правильности примененного метода нахождения энергий связи, основанного на мультиплетной теории.

В табл. 1 можно проследить влияние химического строения упомянутых в ней соединений на энергии связей. Введение в качестве заместителей одной или двух метильных групп в циклогексановое кольцо практически не сказывается на энергиях связи. Энергии связи для тетралина и метилтетралина тоже близки между собой, но отличны от энергии связи для углеводородов циклогексанового ряда. Особенно велики отступления для муравьиной кислоты. Все эти различия совершенно закономерны, потому что при расчете величин Q_{AB} и т. д. принимается аддитивность связей, тогда как для бензольного кольца (в тетралине) и для карбоксильной группы в муравьиной кислоте следует учитывать еще энергию стабилизации, неполностью компенсирующуюся в Q_{AB} и в Q_{AK}, входящих в уравнение (3) в [1].

Не менее интересно проследить влияние генезиса катализаторов на энергию их связей с реагирующими молекулами. Табл. 1 с совершенной ясностью доказывает существование такого влияния. Так окись хрома, осажденная содой, имеет средние $Q_{\mathrm{HCr}} = 54{,}7$; $Q_{\mathrm{CCr}} = 11{,}0$; $Q_{\mathrm{OCr}} = 71{,}8$, а осажденная аммиаком $Q_{\mathrm{HCr}} = 56{,}7$; $Q_{\mathrm{CCr}} = 19{,}1$; $Q_{\mathrm{OCr}} = 52{,}7$. Вообще из табл. 1 можно видеть, что Q_{HCr} остаются довольно постоянными (от

---

* Следует заметить, что эти энергии связи с никелем отличаются от прежних [9,10], так как они пересчитаны [11] по новым данным об энергиях связи из монографии Коттрелла [12].

Точно так же отличаются приведенные здесь энергии Q_{ACr} от прежних [11,13]. Как показывает уравнение (9) в [1], если в него подставить значения Q_{AB} из [13], для перехода от старых [13] энергий связей к новым нужно от прежних Q_{HCr} отнять 1,5, к прежним Q_{CCr} прибавить 5,0 и к прежним Q_{OCr} прибавить 2,1 *ккал*. Различия между старыми и новыми данными невелики и не влияют на выводы. Найденные здесь и в [1] значения Q_{CNi} по своему смыслу соответствуют $Q_{=\mathrm{CNi}}$ в [11], где C= — атом углерода, связанный двойной связью.

1,4 до 52,1, не считая опытов с HCOOH), а Q_{CCr} и Q_{OCr} заметно меняются в зависимости от генезиса. Так Q_{CCr} меняется иногда почти вдвое, однако ввиду малости этой величины ее колебания могут происходить отчасти из-за неточностей опыта. Всего сильнее меняется Q_{OCr} — от 72 до 35 *ккал* (табл. 1).

В отличие от Q_{HCr} и Q_{CCr}, кинетически определенное Q_{OCr} меньше термохимического значения $Q_{OCr} \approx 79$, вычисленного из стандартных теплот образования $Cr_2O_3 = 269,7$ и $Cr(OH)_3 = 247,1$ [14], и энергии диссоциации $O_2 = 118,3$. Для сравнения можно указать на термохимические значения $Q_{OFe} = 62$ и $Q_{OCu} = 47$ [15]. Вероятно, понижение кинетического значения Q_{OCr} обусловлено взаимным отталкиванием атомов кислорода в окиси хрома и в адсорбируемой молекуле. Накопление атомов кислорода около атома Cr снижает энергию связи Cr—O, как показывают термохимические данные ($Q_{OCr} = 79$ в Cr_2O_3, $Q_{OCr} = 53$ в CrO_3), что отчасти связано с подобным эффектом. Таким образом катализаторы, полученные прокаливанием $(NH_4)_2Cr_2O_7$, имеют активные центры, располагаясь на которых атомы кислорода в молекуле спирта притягиваются слабее, т. е. дают менее устойчивые конфигурации ($Q_{OCr} = 35$), чем в случае катализаторов, осажденных содой ($Q_{OCr} = 71$). Осаждение окиси хрома на асбесте тоже снижает энергию связи O—Cr: $Q_{OCr} = 71,8$ при осаждении содой без носителя и $Q_{OCr} = 44,9$ при осаждении содой на асбесте. Если уменьшение Q_{OCr} зависит от взаимодействия с атомами кислорода в Cr_2O_3, то, поскольку сила взаимодействия уменьшается с расстоянием, в окиси хрома на асбесте атомы кислорода должны быть расположены ближе к активному центру, чем в катализаторе без носителя.

Таблица 2

Влияние способа приготовления окиси хрома на энергию связи с катализатором Q_{O-Cr}

№ катализатора	$-E_{3(H_2O)}$	Q_{O-Cr}
1	14,2	76,6
9	17,1	73,7
4	20,3	70,5
2	25,1	65,7
3	28,0	62,8
7	39,5	51,3
6	43,5	47,0

Поскольку Q_{HCr} и Q_{CCr} остаются довольно постоянными, то можно взять одно из характерных для них значений и рассчитать Q_{OCr} для катализаторов различного способа приготовления из экспериментальных значений E_3 по формуле

$$Q_{OK} = E_3 + Q_{CH} + Q_{CO} - Q_{HK} - 2Q_{CK} = E_3 + 90,9, \qquad (1)$$

вытекающей из уравнений (8) в [1]. Здесь значения Q_{CH} и Q_{CO} взяты из [12], а Q_{HK} и Q_{CK} для окиси хрома из [1] (табл. 1). Величины E_3 (полученные из ε_3) можно взять из работы с А. И. Кукиной [2] по катализу изопропилового спирта. При подстановке последних в уравнение (1) получаются данные табл. 2, показывающие систематическое изменение Q_{OCr} в зависимости от способа приготовления окиси хрома. Из табл. 2 в то же время видно, что вычисленные значения Q_{OCr} лежат в пределах значений табл. 1.

В основе настоящей работы лежат следующие положения, которые должны быть специально рассмотрены, что и делается ниже.

Необходимо, чтобы исследованные реакции имели один и тот же механизм той стадии, которая определяет скорость реакции.

1. Шестичленные углеводородные циклы в данном случае дегидрируются по атомному дублетному механизму. Окись хрома известна как классический катализатор такого рода, причем кольцо молекулы располагается ребром к поверхности катализатора [16—18].

Дегидрогенизация спиртов тоже имеет атомный дублетный характер, ее механизм. [19].

Дегидратация спиртов на окиси хрома представляет собой атомную, а не ионную реакцию. В том, что реакция атомная, убеждает сравнение кинетических закономерностей для изотопного обмена галоидалкилов с радиоактивным бромом или иодом [20], с одной стороны, и закономерностей для дегидратации спиртов над Al_2O_3 [21], с другой стороны. С накоплением замещающих метильных групп у ионных реакций типа:

$$RBr + Br^{*-} = RBr^* + Br^-, \qquad (I)$$

падает константа скорости k и растет энергия активации ε, а у атомных реакций типа

$$RJ\cdot + J\cdot = R\cdot + J^*J, \qquad (II)$$

наоборот, растет k и падает ε. При дегидратации спиртов k и ε меняются именно в последнем направлении, что и доказывает атомный механизм этой реакции (табл. 3). На кислотных катализаторах (H_2SO_4, H_3PO_4, алюмосиликаты) дегидратация спиртов имеет ионный характер.

2. Дегидратация спиртов в олефиновый углеводород на окиси хрома, вероятно, идет через промежуточный поверхностный алкоголят, подобно тому, как это происходит на окиси алюминия [22]; однако это обстоятельство не мешает применимости уравнения (3) в [1]. Действительно, при образовании поверхностного алкоголята теплота процесса $u = 0$, так как разрываются связи O — H и Cr — O и образуются такие же связи по дублетной схеме:

```
>C — C<                >C — C<
 /      \               /      \
H        O — H   →    H        O    H
                                |    |
     Cr — O                     Cr   O
    /      \                   /      \          (III)
```

Таблица 3

Сравнение атомных и ионных механизмов реакций

Реагирующее вещество	Атомный обмен % час.$^{-1}$		Ионный обмен		Литература
	k		k	ε	
CH_3J	0,03		1200	15,4	[20]
CH_3CH_2J	0,05		65	19,0	
$(CH_3)_2CHJ$	1,4		10	20,0	
	$k_{350°}$	ε			
CH_3CH_2OH	28,4	20,2			[21]
$CH_3CH_2CH_2OH$	55,4	18,3			
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	52,7	16,4			

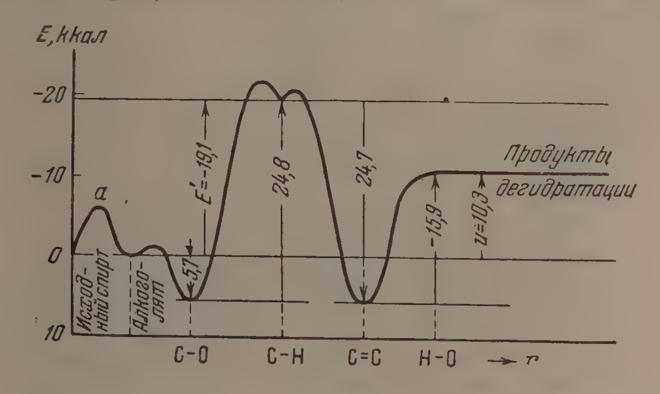
Оставшиеся три атома H — C — C затем притягиваются к атомам хрома, образуя (неполные) металлоорганические и гидридные связи, причем происходит дублетная реакция по схеме (III), к которой и применимо уравнение (3) в [1].

Как всегда, при образовании эфиров имеется другая возможность образования алкоголята по другой дублетной схеме, тоже без изменения характера связей внутри индекса после реакции:

```
             H                        H
      V     /                 V      /
>C — C — O        →     >C — C    O
 /                        |    |    |
H     O — H               H    O    H
     /                        /
    Cr                       Cr
   /  \                     /  \              (IV)
```

Отличить эту вторую возможность можно было бы при помощи меченых атомов [23], но она ничего не изменяет в приведенных далее рассуждениях.

На профиле кривой потенциальной энергии каталитической дегидратации (см. рисунок) образование алкоголята изобразится небольшим максимумом *a* (собственная энергия активации образования алкоголята), после чего кривая возвращается к оси абсцисс; второй относительный минимум соответствует разрыву связи C — O, а третий на гребне максимума — разрыву C — H. Следующие стадии уже роли не играют,



так как они экзотермические. Энергия каждой стадии $E_n - E_m$ на рисунке, естественно, откладывается от соответствующего уровня E_m. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, энергии активации соответствует расстояние наивысшей точки кривой от оси абсцисс. Поскольку высота максимума *a* меньше следующих за ним максимумов, энергия активации образования алкоголята не играет роли в общей скорости процесса.

3. Предположено, что сравниваемые реакции, протекают на одних и тех же активных центрах. Однако, если различия в активности таких центров не очень велики, то эти различия мало скажутся на энергиях связи, что вытекает из формы уравнения (9) в [1].

4. Принято [15], что в уравнении (5) в [1] $\gamma = {}^3/_4$:

$$\varepsilon = -{}^3/_4 E.$$

Если бы происходил полный разрыв связей, то, очевидно, было бы $\gamma = 1$. При деформации связей, а не при полном их разрыве, должно быть $\gamma < 1$.

В последнее время Н. Н. Семенов [24] из рассмотрения фактического материала для взаимодействия молекул с атомами пришел к близкому уравнению для эндотермических реакций

$$\varepsilon = 11{,}5 - {}^3/_4 E \qquad (2)$$

(в наших обозначениях). Уравнение (2) является аналогичным нашему уравнению (5) в [1] и имеет то же значение $\gamma = {}^3/_4$, отличаясь только постоянным слагаемым, равным 11,5. Если в наши уравнения (9) в [1] подставить E из уравнения (2) настоящей работы, а не из уравнения (5) работы [1], то каждая энергия связи $Q_{\text{НК}}$, $Q_{\text{СК}}$ и $Q_{\text{ОК}}$ уменьшится на $11{,}5 \div 3 = 3{,}8$ *ккал* по сравнению с данными табл. 1, т. е. очень не намного.

Для расчета энергий связи благоприятно то, что последние не очень чувствительны к величине коэффициента γ. Так, расчет из ε табл. 1 при $\gamma = 1$ (а не $\gamma = {}^3/_4$) дает, что средние $Q_{\text{НСr}} = 56{,}5$; $Q_{\text{CCr}} = 15{,}4$; $Q_{\text{OCr}} = 65{,}8$ *ккал* при осаждении содой (табл. 4). Это не сильно от-

личается от средних значений из табл. 1; во всяком случае различие здесь меньше, чем различие в Q_{AK} при других способах приготовления, например Q_{OCr} = 71,8 при осаждении содой без носителя и Q_{OCr} = = 44,9 при осаждении содой на асбесте.

Таблица 4

Энергия связи с катализатором Q_{AK} и адсорбционные потенциалы q на окиси хрома, полученной осаждением азотнокислого хрома содой, в *ккал/моль* при $\gamma = 1$, $\varepsilon = -E$

Дегидрогенизация углеводородов, ε_1	Дегидрогенизация спирта ε_2	Дегидратация спирта ε_3	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}	q_1	q_2	q_3
C_6H_{12}	изо-C_3H_7OH							
34,5	6,4	13,1	56,7	16,6	64,6	146,6	194,6	157,5
34,5	6,7	15,0	57,6	15,8	63,5	147,2	194,5	152,7
$CH_3C_6H_{11}$	изо-C_3H_7OH							
38,0	6,4	13,1	55,6	14,7	67,2	140,6	193,5	152,2
38,0	6,7	15,0	56,7	14,9	65,1	143,2	193,4	151,6
38,6	6,4	13,1	55,7	15,5	67,7	142,4	194,6	154,4
38,6	6,7	15,0	56,6	14,7	66,6	142,4	194,3	152,5
	Среднее . . .		56,5	15,4	65,8			

Из настоящего исследования видно, что не прав В. А. Ройтер [25], когда он без всяких к тому оснований в своей статье утверждает, что «неточность в приближенном соотношении между ε и E, конечно, с избытком перекрывает всю величину искомого различия между катализаторами».

5. Взяты средние, а не индивидуальные энергии связей в молекулах. Это оправдано приблизительной компенсацией влияния заместителей на Q_{AB} и Q_{AK} (см. выше). Однако сильные структурные влияния сказываются (см. выше влияние HCOOH и бензольного кольца) и это — закономерно.

6. Реакцию тормозит стадия образования дублетного комплекса, т. е. реакция является первостадийной [15]. С этим согласуется то, что на рис. 2 в [1] все высоты энергетических барьеров располагаются по одну, левую, сторону от соответствующих вершин вулканообразных кривых (в табл. 1 $q_1 < 165{,}9$; $q_2 < 194{,}3$; $q_3 < 162{,}3$). Если рассчитать Q из ε табл. 1 по формулам для E'', выведенным таким же образом, как выше были выведены формулы для E', то получаются совершенно неправдоподобные результаты. Q_{CK} оказывается больше, чем Q_{OK} (табл. 5). Следовательно, рассматриваемые реакции не второстадийные, а первостадийные.

7. Скорости изученных реакций лежат в кинетической, а не в диффузионной области. Это обстоятельство проверялось выборочно для аналогичных случаев, причем было показано, что величина зерна не влияет на скорость реакции [26].

8. Примененный приближенный метод определения энергий активации дает величины ε, близкие к истинным энергиям активации. Так, в работе с Г. В. Исагулянцем [5] для дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетралина и метилтетралина на окиси хрома ε из m найдена равной, соответственно, 25,9; 23,7; 22,2; 29,7; 30,4 *ккал/моль*, тогда как путем точных кинетических измерений истинная ε для того же процесса определена соответственно в 28,5; 26,6; 24,8; 33,7; 35,7 *ккал/моль*.

В работе с Е. И. Карпейской [27] для реакции дегидрогенизации изопропилового спирта над окисью хрома, полученной прокаливанием бихро-

Таблица 5

Энергии связи Q_{AK} и адсорбционные потенциалы q по уравнениям десорбции

Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация спирта ε_2	Дегидратация спирта, ε_3	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}	$-q_1$	$-q_2$	$-q_3$
C_6H_{12}	изо-C_3H_7OH							
34,5	6,4	13,1	63,4	39,6	37,3	206,0	203,7	179,9
34,5	6,7	15,0	62,4	40,6	38,8	206,0	204,2	182,4
$CH_3C_6H_{11}$	изо-C_3H_7OH							
38,0	6,4	13,1	64,6	40,8	33,8	211,0	203,7	179,9
38,0	6,7	15,0	53,5	42,1	35,3	211,0	204,2	182,4
38,6	6,4	13,1	64,8	41,1	33,3	211,5	204,2	180,4
38,6	6,7	15,0	53,7	42,1	35,3	211,5	205,2	184,4
		Среднее . . .	60,4	41,0	35,6			

мата аммония, ε из m найдена равной 19,2, а истинная ε = 20,6 *ккал/моль*. В том же процессе тот же катализатор после 40 час. работы дал 14,9 и 14,5 *ккал/моль* соответственно.

Из приведенного обсуждения видно, что дополнительные положения, лежащие в основе настоящего исследования, являются достаточно обоснованными; некоторые из них в дальнейшем подлежат уточнению.

Настоящее исследование показывает, что кинетический метод определения энергий связей с катализатором является перспективным. Накопление таких данных должно способствовать разработке теории подбора катализаторов.

ВЫВОДЫ

Показано, что на определение кинетическим методом энергии связи атомов реагирующих молекул с активным центром катализатора окиси хрома оказывает влияние способ приготовления катализатора, носитель и строение молекул (табл. 1). Проведено рассмотрение предпосылок, лежащих в основе данного метода. Полученные результаты находятся в согласии с мультиплетной теорией катализа.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
11. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 30, 1367, 1956.
2. А. А. Баландин, А. И. Кукина, ДАН, 64, 65, 1949.
3. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, К. А. Дулицкая, Изв. АН СССР ОХН, № 10, 1956.
4. П. Теренин, Дипломная работа, МГУ, 1954.
5. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, 139, 1948.
6. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, 261, 1948.
7. А. Х. Борк, А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 12, 246, 1938.
8. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 447, 1946.
9. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 12, 337, 1942.
10. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 624, 1955.
11. А. А. Баландин, ДАН, 107, 85, 1956.
12. т. Коттрелл, Прочность химической связи, ИИЛ, М., 1956.

13. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ДАН, **94**, 49, 1954.
14. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Circ. Nat. Bur. Stand., 500, 286, 287, Washington, 1952.
15. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, **16**, 793, 1946.
16. А. А. Баландин, И. И. Брусов, Журн. общ. химии, **7**, 18, 1937.
17. E. F. G. Herrington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A190**, 289, 309, 1947.
18. А. А. Баландин, Г.В. Исагулянц, ДАН, **64**, 207, 1949.
19. А. А. Баландин, ДАН, **97**, 449, 1954.
20. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, **92**, 611, 1953.
21. А. Х. Борк, Журн. физ. химии, **14**, 1290, 1940.
22. К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, **8**, 107, 1954.
23. А. А. Баландин, Усп. химии, **13**, 365, 1944.
24. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 31.
25. В. А. Ройтер, Укр. хим. журн., **21**, 143, 1955.
26. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонтов, ДАН, 4, 611, 1955.
27. Е. И. Карпейская, Дипломная работа, МГУ, 1951.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ ВОДОРОДА МЕЖДУ НАФТАЛИНОМ И БРОМИСТЫМ ДЕЙТЕРИЕМ

Я. М. Варшавский, В. Р. Калиначенко, С. Э. Вайсберг и А. И. Шатенштейн

Равновесное распределение данного изотопа при реакциях изотопного обмена

$$\underset{1}{AX} + \underset{2}{BX^*} \rightleftarrows \underset{1}{AX^*} + \underset{2}{BX} \qquad (1)$$

обычно характеризуют коэффициентом распределения α:

$$\alpha = \frac{([X^*] / [X])_1}{([X^*] / [X])_2}, \qquad (2)$$

где $[X^*]$ и $[X]$ — концентрации обоих изотопов в каждом из компонентов (1) и (2) системы.

Значение α для двух изотопов данного элемента зависит от химического строения реагирующих веществ и в основном определяется тем, с атомами каких элементов связаны вступающие в обмен атомы этих изотопов. Знание этой величины имеет существенное значение при исследовании скорости реакций изотопного обмена, а также при решении проблем, связанных с химическим разделением изотопов.

Известно, что при изотопном обмене водорода коэффициенты распределения могут весьма заметно отличаться от единицы, т. е. равновесное распределение дейтерия (а тем более трития) в соответствующих реакциях может существенно отклоняться от равновероятного.

В результате теоретического расчета коэффициентов распределения для разных пар водородсодержащих веществ и сопоставления расчетных данных удалось вскрыть общую закономерность, определяющую характер распределения дейтерия при равновесии реакций водородного обмена, и объяснить эту закономерность, исходя из свойств атомов, связанных с атомами водорода [1].

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению коэффициента распределения дейтерия между ароматической связью C — H и связью H — Br. Методика получения бромистого дейтерия и проведения опытов по изотопному обмену водорода в среде жидкого бромистого дейтерия подробно описана ранее в работе [2]. Простейший ароматический углеводород — бензол в отсутствие катализатора слишком медленно вступает в реакцию водородного обмена с бромистым дейтерием [3,4]; поэтому для определения величины α была выбрана система нафталин — бромистый водород.

Нафталин растворяли в жидком бромистом водороде, обогащенном дейтерием (который мы в дальнейшем будем условно называть бромистым дейтерием), раствор выдерживали в течение времени, необходимого для достижения равновесия при температуре опыта, отделяли нафталин, испаряя бромистый водород, и определяли содержание дейтерия в нафталине путем его сожжения и изотопного анализа полученной воды. О чистоте нафталина до и после опытов по обмену судили по температуре плавления (80,2°C). Для большей уверенности в достижении равновесия обменной реакции, кроме опытов по прямому обмену (реакция между нафталином, не содержащим дейтерия, и бромистым дейтерием), проводили также опыты по обратному обмену (реакция между дейтерированным нафталином и бромистым водородом), т. е. достигали равновесия с двух сторон.

Для вычисления α из экспериментальных данных, пользовались формулой (2), которая может быть записана в следующем виде:

$$\alpha = \frac{c'_{\text{в}}\,(100 - c'_{\text{р}})}{c'_{\text{р}}\,(100 - c'_{\text{в}})}, \tag{3}$$

где $c'_{\text{в}}$ и $c'_{\text{р}}$ — равновесные концентрации дейтерия (ат. %) соответственно в нафталине и в бромистом водороде.

Величину $c'_{\text{в}}$ находили изотопным анализом воды, полученной от сожжения нафталина в равновесных опытах. Величину $c'_{\text{р}}$ в некоторых опытах определяли экспериментально, но для большинства опытов вычисляли из материального баланса по дейтерию. В пределах ошибок опыта экспериментальное и вычисленное значения $c'_{\text{р}}$ совпадали. В случае прямого обмена выражение для $c'_{\text{р}}$ имеет вид:

$$c'_{\text{р (пр)}} = c^0_{\text{р}}\frac{M'_{\text{р}}}{M^0_{\text{р}}} - c'_{\text{в}}\frac{N p_{\text{в}} M'_{\text{р}}}{p_{\text{р}} M'_{\text{в}}}, \tag{4}$$

а в случае обратного обмена:

$$c'_{\text{р(обр)}} = \left(\frac{c^0_{\text{в}}}{M^0_{\text{в}}} - \frac{c'_{\text{в}}}{M'_{\text{в}}}\right)\frac{N p_{\text{в}} M'_{\text{п}}}{p_{\text{р}}}, \tag{5}$$

где $c^0_{\text{в}}$ и $c^0_{\text{р}}$ — концентрации дейтерия (ат. %), соответственно в исходном нафталине и в исходном бромистом дейтерии. $p_{\text{в}}$ и $p_{\text{р}}$ — навески (граммы), нафталина и растворителя. $M^0_{\text{в}}$ и $M^0_{\text{р}}$ — молекулярные веса нафталина и бромистого водорода (с исходными концентрациями дейтерия). $M'_{\text{в}}$ и $M'_{\text{р}}$ — молекулярные веса нафталина и бромистого водорода (с равновесным содержанием дейтерия). N — число атомов водорода в молекуле нафталина (равное 8).

В случае низкой концентрации дейтерия в исходных веществах можно принять $M'_{\text{р}}/M^0_{\text{р}} \approx 1$ и $M'_{\text{в}}/M^0_{\text{в}} \approx 1$.

В этих случаях расчет проводили по упрощенным формулам:

$$c'_{\text{р(пр)}} = c^0_{\text{р}} - c'_{\text{в}}\frac{N p_{\text{в}} M_{\text{р}}}{p_{\text{р}} M_{\text{в}}}, \tag{4а}$$

$$c'_{\text{р(обр)}} = (c^0_{\text{в}} - c'_{\text{в}})\frac{N p_{\text{в}} M_{\text{р}}}{p_{\text{р}} M_{\text{в}}}. \tag{5а}$$

Вопрос о способах расчета при изучении реакций изотопного обмена водорода и, в частности, при определении коэффициента распределения, подробно рассмотрен в [4].

Результаты опытов по определению коэффициентов распределения дейтерия между нафталином и бромистым дейтерием при 0, 20, 25, 50 и 70° С приведены в табл. 1, из которой видно, что равновесное распределение дейтерия между ароматической С — Н связью и связью Н — Br сильно отличается от равномерного и что коэффициент распределения заметно зависит от температуры.

Было показано [1], что величина α может быть выражена в виде отношения двух величин, так называемых β-факторов, каждая из которых однозначно зависит от основных частот колебания в молекулах соответствующего компонента и не зависит от другого компонента:

$$\alpha = \frac{\beta_1}{\beta_2}. \tag{6}$$

Значения β-факторов для разных водородсодержащих веществ вычисляют по формуле

$$\beta = a e^{b/T}. \tag{7}$$

еличины a и b могут быть вычислены, исходя из основных частот ко-ебания полностью дейтерированных молекул данного вещества и молекул, е содержащих дейтерия. Величина b не зависит от температуры, а темпе-атурной зависимостью величины a в не очень широких интервалах тем-ературы практически можно пренебречь.

Подставляя в формулу (6) значения β-факторов для бензола и бромисто-о водорода с использованием значений констант a и b, вычисленных

Таблица 1

словия обмена		Соотношение $p_в/p_р$	Концентрация дейтерия				α	Среднее значение α
			Изотопный анализ			Расчет		
ремя, часы	t, °C		$c_в^0$	$c_р^0$	$c'_в$	$c'_р$		
26	0	0,0118	3,55	—	8,76	3,03	3,07	
26	0	0,0095	3,55	—	9,12	3,11	3,13	
26	0	0,0119	3,55	—	8,84	3,02	3,11	3,1
25	0	0,0344	3,55	—	6,90	2,35	3,07	t=0°C
25	0	0,0405	3,55	—	6,55	2,20	3,11	
25	0	0,0561	3,55	—	1,96	1,96	3,14	
46	~20	0,0053	—	5,46	0,39	0,13	2,90	
46	~20	0,0126	—	6,55	1,05	0,35	3,01	
46	~20	0,0136	—	5,90	1,05	0,33	3,17	
46	~20	0,0115	—	5,73	0,86	0,28	3,04	
46	~20	0,0115	—	6,18	0,92	0,31	3,00	3,0
114	~20	0,0108	—	6,89	1,05	0,32	3,30	t~20°C
231	~20	0,0270	1,17	—	2,45	0,84	2,98	
234	~20	0,0140	1,76	—	4,28	1,51	2,91	
234	~20	0,0102	1,76	—	4,60	1,52	3,12	
234	~20	0,0130	1,76	—	4,42	1,47	3,10	
258	~20	0,0147	1,01	—	2,45	0,83	3,08	
258	~20	0,0215	1,01	—	2,30	0,76	3,07	
280	~20	0,0135	1,17	—	2,88	0,97	3,02	
327	~20	0,0261	1,17	—	2,49	0,84	3,01	
185	~20	0,0263	1,17	—	2,39	0,85	2,85	
25	25	0,0088	3,55	—	8,42	3,18	2,81	
25	25	0,0139	3,55	—	8,08	2,98	2,86	
25	25	0,0157	3,55	—	7,91	2,92	2,86	
25	25	0,0568	3,55	—	5,46	2,98	2,86	2,8
25	25	0,0496	3,55	—	5,73	2,11	2,82	t=25°C
25	25	0,0399	3,55	—	6,18	2,31	2,79	
95	50	0,119	3,85	—	3,84	1,54	2,55	
95	50	0,103	3,85	—	4,16	1,69	2,51	2,6
95	50	0,124	0	3,12	1,98	2,01	2,80	t=50°C
95	50	0,080	0	3,12	1,62	1,69	2,70	
53	70	0,122	—	4,70	2,88	1,12	2,55	
72	70	0,116	—	5,09	3,04	1,20	2,55	2,4
53	70	0,123	5,36	—	5,09	2,20	2,36	t=70°C
65	70	0,115	5,36	—	5,16	2,37	2,25	
72	70	0,176	5,36	—	4,04	1,78	2,32	
97	70	0,140	5,36	—	4,70	2,04	2,36	

[1], получаем уравнение температурной зависимости коэффициента распределения дейтерия в системе бензол — бромистый дейтерий:

$$\alpha = \frac{0,4128}{0,7192} e^{(984,7-517,3)/T} = 0,574 e^{467,4/T}. \qquad (8)$$

Пользуясь этим уравнением, мы вычислили значения α для системы C_6H_6 — HBr в интервале температур от +75 до —70° С. Результаты этих вычислений приведены в табл. 2. В этой же таблице, для сравнения приведены полученные нами экспериментальные данные для системы нафталин — бромистый дейтерий.

Таблица 2

Температура, °C	−75	−50	−40	−20	0	10	20	25	35	50	70
$\alpha_{C_6H_6-HBr}$ (рассчитано по уравнению (8)	6,05	4,66	4,26	3,64	3,18	2,99	2,82	2,73	2,60	2,38	2,1[illegible]
$\alpha_{C_{10}H_8-HBr}$ (экспериментальные данные)	—	—	—	—	3,1	—	3,0	2,8	—	2,6	2,4

Для вычисления числа обменявшихся атомов водорода в молекулах ароматических соединений, при изучении изотопного обмена в среде жидкого бромистого дейтерия ([4,5], а также последующие статьи), мы использовали экспериментальные значения α, полученные для системы нафталин — бромистый водород, а также значения α, вычисленные в результате экстраполяции опытных данных при помощи уравнения (8) с учетом различия расчетных и опытных данных.

Нами была предпринята попытка определить коэффициент распределения дейтерия между ароматической C — H связью и связью H — Br, используя для этой цели систему бензол—бромистый водород. Однако, как указано выше, в отсутствие катализатора атомы водорода в молекулах C_6H_6 слишком медленно вступают в обмен с атомами дейтерия молекул DBr. В качестве катализатора для обменной реакции был применен бромистый алюминий, который исключительно сильно ускоряет обмен. Оказалось, что его добавление приводит к установлению равновесия обмена даже при столь низкой температуре, как температура кипения тройной системы: бромистый дейтерий — бензол — бромистый алюминий в течение времени, необходимого для испарения бромистого дейтерия (5—7 мин.), в результате чего наблюдаются как бы завышенные значения α.

В проведенных опытах * как по прямому, так и по обратному обмену получались величины $\alpha \approx 5$, примерно соответствующие значению α для этой системы, вычисленному по уравнению (8) для температуры, при которой проводили испарение растворителя. Эта специфическая особенность методики отделения исследуемого вещества от бромистого дейтерия приводит к тому, что в тех случаях, когда атомы водорода очень быстро обмениваются в среде жидкого бромистого дейтерия, например в некоторых полиметилбензолах, антрацене, анизоле, могут получаться завышенные значения коэффициента распределения в равновесных опытах или преувеличенные значения числа обменявшихся атомов в кинетических опытах.

Для того чтобы избежать ошибок при определении числа обменявшихся атомов, процесс отделения бромистого дейтерия в случае работы с такими веществами следует проводить при той же температуре, при которой выполняют опыт по обмену; если же необходимо определить число обменоспособных атомов водорода в молекуле, то надо использовать растворитель со столь высоким содержанием дейтерия (близким к 100%), при котором в формулу для вычисления числа обменявшихся атомов водорода не входит α.

В случае нафталина скорость обмена при температуре отделения бромистого дейтерия была настолько мала, что указанный эффект не искажал экспериментального значения коэффициента распределения, что было подтверждено специальными опытами, выполненными при низкой температуре.

* Эти опыты были проведены при участии П. П. Алиханова.

ВЫВОДЫ

1. Определен коэффициент распределения α дейтерия при изотопном обмене водорода между нафталином и бромистым дейтерием в интервале температур от 0 до 70° С.

2. Полученные значения α (3,1 при 0°; 3,0 при 20°; 2,8 при 25°; 2,6 при 50° и 2,4 при 70°С) близки к вычисленным по уравнению (8).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
4. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, ДАН, 100, 97, 1955; Журн. физ. химии, 29, 523, 1955.
2. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 30, 1140, 1956.
3. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952.
4. В. Р. Калиначенко, Я. И. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ДАН, 91, 577, 1953.
5. Я. М. Варшавский, В. Р. Калиначенко, Журн. физ. химии, 30, 1376, 1956.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

I. АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ПОР

М. М. Дубинин

За последние десятилетия широкое распространение приобрели методы вычисления распределения объема и поверхности пор сорбентов на основании изотерм сорбции паров. Теоретической основой являлось рассмотрение сорбционного процесса как сочетания адсорбции и капиллярной конденсации. Непосредственную возможность для такого вычисления предоставлял процесс капиллярной конденсации. Учет адсорбции необходим для введения поправок, так как капиллярная конденсация происходит в свободном объеме пор, ограниченном адсорбционными слоями.

В наших исследованиях анализ пористой структуры сорбентов, исходя из представлений о капиллярной конденсации, получил развитие с 1932 г.; в 1935 г. был опубликован количественный метод учета адсорбции и капиллярной конденсации при сорбции различных паров на обезвоженных гелях [1]. Была показана возможность вычисления толщин адсорбционных пленок и удельной поверхности гелей. Позднее был опубликован метод вычисления распределения объема пор по размерам применительно к переходной пористости активных углей, в котором поправки на объемы и толщины адсорбционных слоев вводились на основании экспериментальной изотермы адсорбции пара на непористом углеродном адсорбенте с известной величиной поверхности [2]. Таким образом для всей области капиллярной конденсации толщины адсорбционных слоев принимались переменными величинами, изменяющимися в зависимости от относительного давления.

В американской научной литературе распространено мнение о том, что вычисление распределения объема пор на основе теории капиллярной конденсации с учетом адсорбции исходит из теории Уилера, относящейся к 1945 г. [3]. В развитие этих представлений появились работы Шулла в 1948 г. [4], Барретта в 1951 г. [5] и Фойгта в 1955 г. [6]. Параллельно аналогичные идеи в менее явной форме развивались в исследованиях Гарвея [7] и Кистлера [8] применительно к вычислению удельных поверхностей по данным капиллярной конденсации паров. Олтон учитывал адсорбцию и капиллярную конденсацию паров при вычислении распределения поверхности пор по размерам для алюмосиликатного катализатора [9].

Перечисленные исследования связаны с использованием для вычислений результатов сорбционных измерений преимущественно паров азота и ряда паров органических веществ. Методы вычислений, основанные на изотермах сорбции паров воды для активных углей, являются дискуссионными и их целесообразно впоследствии рассмотреть отдельно.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР

В общем случае мы имеем пористый сорбент, в котором представлены поры всевозможных размеров, начиная от наиболее мелких микропор, которые по порядку размеров сравнимы с молекулами, вплоть до наиболее крупных макропор, доступных для наблюдения при помощи оптического

икроскопа. Такой общий случай распределения объема пор встречается ряда активных углей, когда функция распределения имеет полимодальый характер [10]. Напротив, стеклообразные силикагели и некоторые люмосиликатные катализаторы имеют однороднопористую структуру.

В области малых относительных давлений происходит только дсорбция пара. Эффект повышения адсорбционных потенциалов приводит неравномерным толщинам адсорбционных слоев. Наиболее мелкие поры остепенно объемно заполняются ожиженным паром в результате смыкаия адсорбционных слоев. К началу капиллярной конденсации эта энерэтическая неоднородность поверхности, специфическая для физической дсорбции на адсорбентах, имеющих мелкие поры, практически устраяется, и толщины адсорбционных слоев для всей поверхности объемно езаполненных пор сорбента становятся постоянными.

В области капиллярной конденсации при повышении давления происходит последовательное заполнение сконденсированным паром все олее крупных пор при одновременном возрастании толщины адсорбционых слоев на поверхности стенок еще незаполненных пор. При относительом давлении, равном единице, в принципе заполняются все поры, имеющие значение для капиллярной конденсации.

В процессе десорбции происходит последовательное опорожнение се более мелких пор с одновременным уменьшением толщины адсорбционных слоев на поверхности стенок ранее опорожненных пор. Поэтому аждому уменьшению давления в ступенчатом процессе десорбции отвеает испарение не только капиллярно-сконденсированного пара, но и десорбция некоторого количества пара в результате уменьшения толщины дсорбционной пленки в порах, которые были опорожнены на предыдущих тапах десорбции. С другой стороны, от капиллярно-сконденсированного ещества опорожняется не весь объем соответствующих пор, а только ространство между адсорбционными слоями.

Очевидно, что после испарения последних порций капиллярно-сконденсированного вещества при дальнейшем уменьшении давления будет роисходить десорбция, обязанная только процессу физической адсорбции. Начало такого процесса десорбции является естественной границей опустимого применения представлений, основанных на учете явления апиллярной конденсации.

Реализация этой схемы для вычисления распределения объема пор требует ряда допущений:

1. Свойства вещества в капиллярно-сконденсированном состоянии (поверхностное натяжение, молярный объем) принимаются теми же, что и для объемной фазы при температуре опыта.

2. Должны быть сделаны предположения о геометрической форме пор. Обычно поры адсорбентов принимаются цилиндрическими или коническими.

3. Допускается применимость уравнения Кельвина при естественном условии полного смачивания жидкостью полимолекулярных адсорбционных слоев.

4. Из-за невозможности в настоящее время простого учета подразумевается отсутствие переходной области от сферического мениска к адсорбционной пленке, в которой под действием адсорбционных сил стенок пор имеет место постепенное, а не скачкообразное изменение кривизны поверхности жидкости с соответствующим изменением толщины переходного слоя на стенках пор [11]. Это допущение, тесно связанное с третьим, исключает необходимость введения дополнительной поправки на толщину адсорбционного слоя и дополнительной энергии (в виде слагаемого) к свободной поверхностной энергии (поверхностному натяжению), зависящей от толщины адсорбционной пленки.

5. Предполагается, что в порах, имеющих значение для капиллярной конденсации, не происходит в ощутимой степени повышения адсорбцион-

ных потенциалов. Это допущение эквивалентно представлению об энергетической однородности для физической адсорбции поверхности тех пор адсорбента, в которых происходит капиллярная конденсация. Следствием является вывод о постоянной толщине адсорбционного слоя во всех опорожненных порах сорбента.

Роль фактора формы пор будет обсуждена в дальнейшем. Допущение о простейшей форме пор, например цилиндрической или монотонно-конической, по существу, дает возможность найти функцию распределения объема пор для принятой модели сорбента. В таком случае реальный сорбент со сложной пористой структурой и эквивалентный модельный сорбент, например, с цилиндрическими порами, по условию задачи будут характеризоваться одной и той же изотермой капиллярной конденсации, начиная с относительного давления, отвечающего началу процесса капиллярной конденсации. Таким образом результаты вычисления распределения объема пор имеют условный характер, и речь может идти об эффективных размерах пор и об эффективной пористой структуре. Очевидно, что по мере приближения принятой для эквивалентного модельного сорбента формы пор к действительной, отвечающей реальному сорбенту, вычисленная функция распределения пор для модельного сорбента будет все более и более приближаться к соответствующей реальному сорбенту.

РАЗВИТЫЕ В НАШИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ПОР СОРБЕНТОВ

Первоначально был разработан метод вычисления распределения объема пор для относительно крупнопористых сорбентов, применительно к переходной пористости активных углей. Нижняя граница применимости этого первого варианта расчета в смысле размеров пор примерно соответствует эффективным радиусам в 20—25Å.

В основе метода лежат сформулированные выше допущения. Для введения поправок на объемы и толщины адсорбционных слоев служит экспериментальная изотерма адсорбции избранного пара на непористом адсорбенте, состоящем из того же вещества с идентичной химической природой поверхности (например, непористая сажа в случае активных углей, термически обработанная в одинаковых с активным углем условиях).

Средняя статистическая толщина адсорбционного слоя l выражается

$$l = \frac{a_c V}{S} \, см, \qquad (1)$$

где a_c — величина адсорбции в *ммоль/г* для сажи при данном относительном давлении $h = p/p_S$, V *см³/ммоль* — объем одного миллимоля ожиженного пара при температуре опыта и S *см²/г* удельная поверхность сажи, определенная по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера [12]. График в крупном масштабе

$$l = f(h) \qquad (2)$$

служит для интерполяции величин l.

Вычисляемое распределение отвечает модели сорбента с цилиндрическими или монотонно-коническими порами. Для расчета применяется десорбционная ветвь изотермы, так как в таком случае для модели можно принять сферические мениски жидкости. Радиус кривизны мениска или цилиндрической поверхности между адсорбционными пленками r_k выражается уравнением Кельвина:

$$r_k = -\frac{2\sigma V}{RT \ln h}, \qquad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, V — ее молярный объем и T — абсолютная температура. Для радиуса пор r эквивалентного модель-

ого сорбента мы получим

$$r = r_k + l. \qquad (4)$$

аметим, что применение выражения (4) основано на четвертом допущении.

Будем рассматривать ступенчатую десорбцию, начиная с $h = 1$. езультатом n-ой ступени, отвечающей уменьшению относительного авления на Δh, является десорбция количества пара Δa *ммоль/г* за чет испарения капиллярно-сконденсированного вещества и уменьшения олщины адсорбционной пленки на поверхности стенок ранее опорожненных ор. Эта величина десорбции, выраженная в объеме ожиженного пара ΔV *см³/г*, составляет:

$$\Delta V = \Delta a v, \qquad (5)$$

де V *см³/ммоль* — объем одного миллимоля вещества в жидком состояии, графически изображается заштрихованной площадью на схеме рисунка.

Изменение объема пор ΔV^* *см³/г*, соответствующее испарению капилярно-сконденсированного вещества, выразится

$$\Delta V^* = \Delta V - \Delta A - \Delta V_a, \qquad (6)$$

де ΔA — выраженное в объемах ожиженного пара изменение адсорбции результате уменьшения толщины адсорбционного слоя и поверхности анее опорожненных пор в результате n-ой тупени десорбции при понижении относительного давления на Δh и ΔV_a объем дсорбционного слоя на поверхности стеок пор, отвечающих их объему ΔV^*.

Обозначим через Δl изменение и через $\bar{l}$ — среднее значение толщины адсорбционного слоя на рассматриваемом этапе есорбции. Приращение поверхности адорбционной пленки $\Delta S_i'$ в результате испарения капиллярно-сконденсированного оличества вещества на i-ом этапе десорбции приближенно выразится

$$\Delta S_i' = \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}, \qquad (7)$$

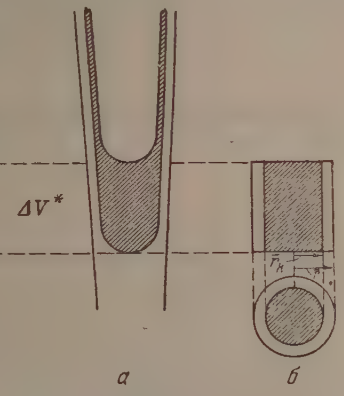


Схема опорожнения поры эквивалентного модельного сорбента на одном из этапов ступенчатой десорбции

де $\bar{r}_{ki}$ — среднее значение для этапа деорбции i радиуса пространства между дсорбционными пленками. На том же сновании общая поверхность адсорбционой пленки, соответствующая моментам опорожнения каждой разновидости пор на $n-1$ предшествующих этапах десорбции, может быть редставлена в виде:

$$S_a' = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}; \qquad (8)$$

огда

$$\Delta A = S_a' \Delta l \qquad (9)$$

и

$$\Delta V_a = \bar{l} \Delta S'. \qquad (10)$$

В итоге выражение (6) для изменения объема опорожненных на n-м тапе десорбции пор ΔV_n^* принимает окончательный вид:

$$\Delta V_n^* = \Delta V + \bar{l}_n \frac{2\Delta V_n}{\bar{r}_{kn}} - \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}. \qquad (11)$$

Если

$$\Delta r = \Delta r_k + \Delta l \tag{12}$$

изменение радиуса пор для эквивалентного модельного сорбента, отвечающее любому этапу десорбции, и ΔV^*_i — соответствующее изменение объема пор, то дифференциальный объем пор выразится частным $\Delta V^*/\Delta r$. Он отвечает среднему радиусу пор $\bar{r}$, опорожняющихся в рассматриваемом этапе десорбции.

Уравнение

$$\frac{\Delta V^*}{\Delta r} = \varphi(\bar{r}) \tag{13}$$

выражает распределение объема пор по их размерам для эквивалентного модельного сорбента, обладающего той же десорбционной ветвью изотермы, что и изучаемый реальный сорбент. Очевидно, что вычисления по уравнениям (11) и (13) являются физически обоснованными только для области капиллярной конденсации. В наших расчетах нижней границей применения метода вычисления распределения объема пор является точка начала гистерезиса. Ряд соображений по этому поводу будет приведен при рассмотрении конкретных примеров.

Для эквивалентного модельного сорбента легко перейти от распределения объема пор по размерам к распределению поверхности пор. Переход основан на элементарном соотношении для пор круглого сечения

$$\Delta S = \frac{2\Delta V^*}{\bar{r}}; \tag{14}$$

отсюда выражение для дифференциальной поверхности пор будет иметь вид:

$$\frac{\Delta S}{\Delta r} = \frac{2}{\bar{r}} \frac{\Delta V^*}{\Delta r}. \tag{15}$$

Как уже отмечалось, изложенный первый вариант вычисления распределения объема пор применим преимущественно к относительно крупнопористым сорбентам. В таких случаях в достаточно удовлетворительном приближении возможно рассматривать поверхность адсорбционной пленки постоянной при изменении ее толщины. Это допущение учитывается в формуле (10) при вычислении объема адсорбционной пленки.

Во втором варианте, распространяющемся на поры значительно меньших размеров, адсорбционный слой в порах эквивалентного модельного сорбента рассматривается в виде цилиндрического кольца. Согласно схеме рисунка, разность $\Delta V - \Delta A$ выражает объем испарившегося при десорбции капиллярно-сконденсированного вещества. Если его рассматривать в виде цилиндра с радиусом $\bar{r}_k$, то коаксиальный цилиндр такой же высоты, но с радиусом $\bar{r} = \bar{r}_k + \bar{l}$, будет представлять собой объем опорожнившихся пор на рассматриваемом этапе десорбции (рисунок, схема *б*). Так как объемы таких цилиндров пропорциональны квадратам их радиусов, то

$$\Delta V^* = [\Delta V - \Delta A] \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_k}\right)^2. \tag{16}$$

При вычислении ΔA мы сохраняем в качестве первого приближения допущение о постоянстве поверхности адсорбционной пленки, находимой по (7) для момента опорожнения каждой совокупности пор на соответствующем этапе десорбции. На основании формул (16), (8) и (9) получим для n-го этапа десорбции

$$\Delta V^*_n = \left[\Delta V_n - \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}\right] \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_{kn}}\right)^2. \tag{17}$$

Особенностью изложенных вариантов вычисления распределения ъема пор является введение поправок на объемы и толщины адсорбционных слоев на основании экспериментальной изотермы адсорбции ара на непористом адсорбенте из того же вещества с известной величиной дельной поверхности. Способ учета поверхности адсорбционной пленки ранее опорожненных порах является хотя и приближенным, но простым. тепень приближения, как это будет показано ниже, является достаточной. При применении метода обращается внимание на установление физически оправданной нижней границы размеров пор.

ЗВИТЫЕ ЗАРУБЕЖНЫМИ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМИ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ПОР СОРБЕНТОВ

Предложенные американскими исследователями Уилером [3], Шулом [4], Барреттом, Джойнером и Халенда [5], методы вычисления распределения объема пор сорбентов в общем основаны на аналогичной схеме ета поправок на адсорбцию пара. Поэтому они отличаются от нашего етода лишь в деталях учета поправок, главным образом, обязанных дощениям, принимаемым для упрощения вычислений. Следует заметить, о упомянутые методы позволяют находить либо распределение объема посредственно по опытным данным, как, например, при помощи метода рретта [5], либо определять функции распределения гауссовского или ксвелловского типов, включая и случаи суперпозиции обоих распределений [3, 4]. Типичным для анализа является метод Барретта, в котором ходится распределение объема пор на основании непосредственных пытных данных [5].

Авторы принимают цилиндрические поры в сорбенте, открытые с обоих концов, и рассматривают процесс ступенчатой десорбции. Для n-го апа десорбции они получают аналогичное (16) выражение:

$$\Delta V_n^* = \left[\Delta V - \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \Delta S_i'\right] \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_{kn} + \Delta l_n}\right)^2, \tag{18}$$

е

$$\Delta A = \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \Delta S_i' \tag{19}$$

$\sum_{i=1}^{n-1} \Delta S_i'$ — действительная поверхность адсорбционной пленки для n-го апа десорбции на поверхности стенок пор, опорожненных на предыдуих $n-1$ этапах десорбции. Отношение

$$R_n = \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_{kn} + \Delta l_n}\right)^2 \tag{20}$$

лее строго учитывает переход от изменения объема испарившегося пиллярно-сконденсированного вещества к изменению соответствующего ьема собственно опорожненных пор за счет дополнительной поправки изменение толщины адсорбционной пленки Δl_n в самом n-ом этапе сорбции. Согласно (18) и (20)

$$\Delta V_n^* = \Delta V_n R_n - \Delta l_n R_n \sum_{i=1}^{n-1} \Delta S_i'. \tag{21}$$

о выражение, с точки зрения геометрического расчета, является точм для сорбента с цилиндрическими порами.

Приращение поверхности пленки $\Delta S_i'$ для каждой совокупности цилиндрических пор, опорожняющихся на i-ом этапе десорбции, ступенчатообразно изменяется в результате каждого этапа десорбции. Исходя из элементарных геометрических соображений, авторы выражают поверхность пленки $\Delta S_i'$ через соответствующую ей поверхность ΔS_i скелета пор, остающуюся постоянной на протяжении всего процесса ступенчатой десорбции

$$\Delta S_i' = \Delta S_i \frac{r_{ki}}{\bar{r}_i} = \Delta S_i \frac{\bar{r}_i - \bar{l}_i}{\bar{r}_i}. \quad (22)$$

Введя обозначение

$$c_i = \frac{\bar{r}_i - \bar{l}_i}{\bar{r}_i}, \quad (23)$$

получим (21) в виде:

$$\Delta V^* = \Delta V_n R_n - \Delta l_n R_n \sum_{i=1}^{n-1} c_i \Delta S_i. \quad (24)$$

После оценки допустимых ошибок авторы считают возможным применить в выражении (24) постоянное значение $c = c_i$ в зависимости от положения максимума для неисправленной на адсорбцию кривой распределения. Границы изменения величин c составляют от 0,75 до 0,90 при изменении $r_{\text{макс}}$ от 7 до 200 Å. При $r_{\text{макс}} > 200$ Å, $c = 1$. Если c постоянно, то в связи с (14) выражение (24) принимает окончательный и пригодный для вычисления вид:

$$\Delta V_n^* = \Delta V_n R_n - c \Delta l_n R_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i^*}{\bar{r}_i}. \quad (25)$$

Изложенный метод вычисления распределения объема пор по [5], а также методы других упомянутых выше исследователей [3, 4], характеризуются рядом особенностей, некоторые из которых нельзя считать физически оправданными. В данном сообщении целесообразно изложить общие соображения, не требующие для своего обоснования количественной оценки на конкретном экспериментальном материале.

Толщины адсорбционных слоев вычисляются либо по простейшему уравнению изотермы адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера ([12], [3]), либо из усредненной для всех адсорбентов единой экспериментальной изотермы адсорбции, в которой величины адсорбции паров азота для непористых адсорбентов отнесены к единице поверхности [4, 5]. В результате толщины адсорбционных слоев паров азота при 77,3° K для интервала относительных давлений от 0,046 до 0,967 принимаются одинаковыми для сорбентов любой химической природы. Само собой разумеется, что такое усреднение изотермы носит приближенный характер и в вычисления этим вносится некоторая неоцениваемая ошибка.

Барретт полностью игнорирует эффект повышения адсорбционных потенциалов в мелких порах сорбентов при введении поправок на толщины адсорбционных слоев. Если судить по прилагаемым к работе Барретта расчетным таблицам, то вплоть до пор с радиусами в 7 Å, на поперечнике которых не укладываются и три молекулы азота, принимается средняя статистическая толщина адсорбционного слоя по опытам с непористыми адсорбентами при равных относительных давлениях (таблица 1C [5]). Даже в таком случае в пространстве между адсорбционными слоями на противоположных стенках пор поместилась бы только одна молекула азота. Несмотря на это, вплоть до столь мелких пор проводится расчет по теории капилляр-

ой конденсации. Очевидно, что в таких порах, сравнимых по величинам размерами молекул, представление о мениске жидкости теряет физичекий смысл, не говоря уже о необоснованных вычислениях по уравнению ельвина радиусов кривизны менисков жидкости, например, в 3,5 Å. ряд ли может возникнуть сомнение в том, что в результате эффекта повыения адсорбционных потенциалов адсорбционные слои в таких порах начительно толще, чем для непористых адсорбентов, и эти поры объемно аполняются ожиженным паром в результате смыкания адсорбционных лоев на противоположных стенках пор в первичном адсорбционном проессе, а не в процессе капиллярной конденсации.

Далее в методе Барретта адсорбционная ветвь изотермы паров азота ля рассматриваемого пористого сорбента, обычно для интервала отноительных давлений 0,05—0,35, используется для вычисления удельной оверхности сорбента по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера [12]. аким образом в этом случае применяется теория полимолекулярной дсорбции, не учитывающая процесса капиллярной конденсации. С друой стороны, вслед за этим вплоть до относительного давления 0,046 для равнительно мелкопористых сорбентов, т. е. в том же интервале отноительных давлений 0,05—0,35, приводятся вычисления по изложенному ыше методу на основе теории капиллярной конденсации (расчетная табица 1С[5]). В результате в качестве критерия правильности выбора эмпиической константы c в уравнении (25) ставится условие совпадения удельой поверхности стенок пор, вычисленной по теории капиллярной конденции по формуле вида:

$$S = \sum \frac{2\Delta V^*}{\bar{r}} \qquad (26)$$

удельной поверхностью, оцененной по уравнению изотермы адсорбции рунауэра, Эмметта и Теллера обычно для интервала относительных авлений 0,05—0,35. Такое двойственное допущение о природе сорбионного процесса в одном и том же методе расчета не является физически правданным и вычисления по методу Барретта в адсорбционной области зотермы носят формальный характер.

Мы считаем, что применение метода вычисления распределения объема ор по Барретту имеет физический смысл только для области капиллярой конденсации изотермы сорбции паров азота. В этой области метод арретта принципиально не отличается от изложенных вариантов наших етодов. Вводимые же приближения и, в частности, допущения при выбое эмпирической константы c уравнения (25) могут быть оценены по резульатам вычисления распределения объема и поверхности пор для конкретых типичных образцов пористых сорбентов на основании одних и тех же кспериментальных данных.

Известный интерес представляет рассмотрение методов вычисления аспределения объема пор при допущении постоянной толщины адсорбионного слоя $l = l_1 = \text{const}$ в области капиллярной конденсации. При аком предположении на каждом этапе десорбции будет происходить спарение только капиллярно-сконденсированного вещества. Так как дсорбированное количество пара считается постоянным, то оно не входит изменение сорбционного объема ΔV. В этом случае уравнение (17) знаительно упрощается, так как $\Delta l_n = 0$. Опуская индексы n, будем иметь для юбого этапа десорбции:

$$\Delta V^* = \Delta V \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_k}\right)^2, \qquad (27)$$

е

$$\bar{r} = \bar{r}_k + l_1. \qquad (28)$$

Выбор постоянной толщины адсорбционного слоя может быть сделан, сходя из различных соображений. В наших первоначальных вычислениях

распределения объема пор принималась толщина адсорбционной пленки, отвечающая точке начала гистерезиса или предположительно для начала процесса капиллярной конденсации (см., например, [1]). Если a_0 *ммоль/г* — величина адсорбции для точки начала гистерезиса, V *см*³/*ммоль* — объем одного миллимоля ожиженного пара и S *см*²/*г*—удельная поверхность адсорбента, то толщина адсорбционного слоя l_0 для начала процесса капиллярной конденсации выразится

$$l_0 = \frac{a_0 V}{S} \text{ см} \tag{29}$$

и

$$\bar{r} = \bar{r}_k + l_0. \tag{30}$$

Олтон развил метод вычисления распределения поверхности пор по размерам для относительно крупнопористых сорбентов при допущении средней и постоянной для области капиллярной конденсации толщины адсорбционного слоя l_1 [9]. Способ определения l_1 заключался в составлении выражения для удельной поверхности адсорбента на основе такой упрощенной теории капиллярной конденсации и приравнивании его удельной поверхности, определенной из адсорбционной ветви изотермы по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера. Из полученного уравнения определяется принимаемая постоянной средняя толщина адсорбционного слоя. В последующем она и применяется для вычисления распределения поверхности пор по размерам. Вычислением распределения объема пор Олтон не занимался.

При условии $l_1 = \text{const}$ получим в случае цилиндрических пор для поверхности адсорбционной пленки $\Delta S'$, образующейся в результате каждой ступени десорбции, следующее выражение:

$$\Delta S' = \frac{2\Delta V}{\bar{r}_k} \tag{31}$$

и для поверхности стенок пор по схеме составления выражения (17) во втором варианте вычисления, заимствованной нами у Олтона:

$$\Delta S = \frac{2\Delta V}{\bar{r}_k}\left(\frac{\bar{r}_k + l_1}{\bar{r}_k}\right). \tag{32}$$

В соответствии с принятым способом нахождения средней толщины адсорбционного слоя l_1 получим

$$\sum \Delta S = \sum \frac{2\Delta V}{\bar{r}_k} + l_1 \sum \frac{2\Delta V}{\bar{r}_k^2} = S_{\text{БЭТ}}. \tag{33}$$

В уравнении (33) суммирование распространяется на все этапы десорбции вплоть до точки начала гистерезиса. Очевидно, что это уравнение справедливо для сорбентов, не обладающих мелкими порами, объемно заполняющимися до относительного давления, соответствующего точке начала гистерезиса. Только в таком случае можно принять сумму удельных поверхностей стенок пор, найденных для каждого этапа десорбции равной удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, вычисляемой по изотерме адсорбции.

При сопоставлении двух рассмотренных вариантов метода вычисления дифференциального объема пор на основе одних и тех же опытных данных (одинаковые ΔV и $\bar{r}_k$ для каждой ступени десорбции; $\Delta r = \Delta r_k$ так как $l = \text{const}$) будем иметь согласно (27) отношение дифференциальных объемов пор

$$\frac{(\Delta V^* / \Delta r)_1}{(\Delta V^* / \Delta r)_0} = \left(\frac{\bar{r}_k + l_1}{\bar{r}_k + l_0}\right)^2, \tag{34}$$

це индексы у дифференциальных объемов указывают на вариант метода. ак как $l_1 > l_0$, то $(\Delta V^*/\Delta r)_1 > (\Delta V^*/\Delta r)_0$, в частности, и для максимума ривой распределения. По той же причине $(\bar{r})_1 > (\bar{r})_0$ при одинаковых начениях $\bar{r}_k$. Следовательно, максимум кривой распределения в расчете о варианту Олтона будет соответствовать более высокому дифферен-иальному объему пор и будет смещен в сторону больших значений радиу-ов пор. Количественная оценка этих изменений будет дана при рассмот-ении конкретных примеров расчетов по различным методам для типичных бразцов пористых сорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Проведен сравнительный анализ различных методов вычисления аспределения объема и поверхности пор по их размерам для пористых орбентов на основании сорбционных измерений.
2. Обсуждены в общем виде особенности каждого метода и в отдельных лучаях физически обоснованы границы применения методов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935, стр. 113.
2. В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченов и С. Г. Чепурной, ДАН, 84, 301, 1952.
3. A. Wheeler, Presentation at Catalysis Symposia, Gibson Island A. A. A. S. Conferences, June, 1945 and June, 1946.
4. C. G. Shull, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1405, 1948.
5. E. P. Barrett, L. G. Joyner a. P. Halenda, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 373, 1951.
6. E. M. Voigt a. R. H. Tomlinson, Canad. Journ. Chem., 33, 215, 1955.
7. E. N. Harvey, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 2343, 1943.
8. S. S. Kiszler, E. A. Fischer a. J. P. Freeman, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1909, 1943.
9. T. D. Oulton, Journ., Phys. a. Coll. Chem., 52, 1296, 1948.
0. М. М. Дубинин, Усп. химии, 24, 3, 1955.
1. Б. В. Дерягин, Журн. физ. химии, 14, 137, 1940.
2. S. Brunauer, P. H. Emmett a. E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ $C^{13}O^{18}$ В ОКИСИ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ

Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев

Как показывают теоретические расчеты, однократный коэффициен разделения изотопов углерода путем термодиффузии для окиси углерод выше, чем для углекислоты. Поэтому, несмотря на некоторые неудобств работы с окисью углерода из-за ее токсичности, концентрирование изо топа C^{13} выгодно производить, используя в качестве делящегося газ окись углерода. Кроме того, окись углерода, в отличие от метана, дл которого коэффициент однократного разделения выше, термическ более устойчива и легко может быть получена в чистом виде, чт исключает отрицательное влияние примесей на процесс термодиффузи В литературе имеется только одна работа по разделению изотопо углерода термодиффузией окиси углерода [1], проведенная в условиях отличных от тех, которые будут рассмотрены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодиффузионная колонна, использованная нами и сделанная це ликом из молибденового стекла, изображена на рис. 1. Она представляе собою вертикальную трубку *1* с внутренним радиусом 0,40 *см*. Снаружи трубка охлаждается водопроводной водой с температурой 291° К. В верх нюю часть трубки впаян молибденовый электрод *2*, к которому подвешена платиновая проволока *3* длиною 287 *см* и радиусом 0,015 *см*. Проволока центрирована по оси колонны напаянными стеклянными звездочками К нижнему концу проволоки прикреплен груз *4* из запаянной с концо стеклянной трубки, наполненной ртутью. По оси этой трубки проходит толстая молибденовая проволока, нижний конец которой опущен в ртут *5*; в нее же введен снаружи молибденовый электрод *6*. Платиновая прово лока *3* нагревается стабилизированным переменным током, напряжение которого регулируется автотрансформатором. Температура проволоки определяется по изменению ее сопротивления.

Верхний конец термодиффузионной колонны при помощи кольцевой конвекционной трубки, нагреваемой спиралью *7* до 150° С, присоединен к «бесконечному» резервуару *8*, емкостью около 2,5 *л*; нижний конец колонны присоединен аналогичным способом к сменяемому резервуару *9* емкостью около 60 *мл*, его можно отъединить от колонны и заключенный в нем газ подвергнуть анализу или использовать для других целей.

К верхней конвекционной трубке присоединен ртутный манометр *10*; от нижней конвекционной трубки вблизи обмотки электрической печи *11* сделан отвод к форвакуумному масляному насосу, к системе получения и очистки газа (не показанной на рисунке) и к ампулам *12* для отбора образцов газа. Отбор производится простым отпаиванием ампулы. Ампула имеет объем около 5 $см^3$. Верхний ее конец закрыт запаянным капилляром, защищенным стеклянной трубкой. Эта трубка может быть припаяна к нужному прибору, а капилляр разбит при помощи куска железа и магнита; при этом заключенный в ампуле газ поступает в прибор.

Окись углерода для наполнения колонны получалась в откачанной форвакуумным насосом стеклянной системе в результате прибавления (по каплям) муравьиной кислоты к нагретой до 100—110° С концентрирован-

ой серной кислоте. Окись углерода очищалась последовательным про-ускапием через растворы перманганата калия, едкого кали и концентри-рованную серную кислоту, после чего поступала в откачанную до 10^{-2}—10^{-3} *мм* рт. ст. колонну. Колонна и все коммуникации предварительно многократно промывались током окиси углерода. По данным масс-спектрометрического анализа образцы окиси углерода из нашей колонны практически не содержали воздуха.

Каждый опыт начинался с наполнения колонны до желаемого давления; затем включался нагрев платиновой проволоки, и через определенное время производился отбор образцов газа из нижней части колонны ампулы. К концу опыта отбирался образец газа в резервуар *9* и колонна откачивалась. После этого к ней присоединялся запасный резервуар *9* и опыт повторялся.

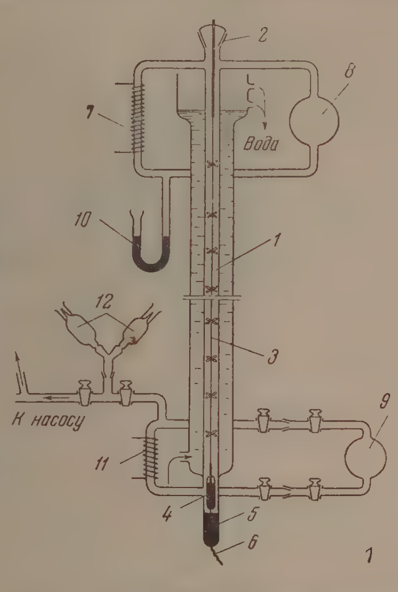


Рис. 1. Термодиффузионная колонна

Образцы окиси углерода, отобранные из колонны, анализировались на масс-спектрометре. Вследствие того что остаточные пики с массами *12* и *13* были слишком высоки и нестабильны, в образцах измерялось отношение высоты пика $C^{12}O^{16+}$ (с массой 28) к сумме высот пиков $C^{12}O^{17+}$ и $C^{13}O^{16+}$ (с массой 29); высоты соответствующих остаточных пиков измерялись до и после подачи образца окиси углерода в масс-спектрометр и средние высоты остаточных пиков, составлявшие обычно 2—3% от высот пиков образца, вычитались из последних. Отношение C^{12}/C^{13} вычислялось с учетом поправки на O^{17}* в предположении, что вследствие равенства масс молекул $C^{12}O^{17}$ и $C^{13}O^{16}$ отношение концентраций этих молекул в образце газа из нижней части колонны такое же, как и в исходном газе. Ошибка измерения содержания изотопа C^{13} составляла 0,3—0,4% от содержания его в образце газа.

Нами было проведено шесть опытов с термодиффузионной колонной. В опытах 1—5 варьировалось давление окиси углерода в колонне при неизменной температуре платиновой проволоки, равной 730° С. Опыт 6 был проведен практически при том же давлении (750 *мм* рт. ст.), что и опыт 1, но при температуре проволоки 860° С. В опыте 4 измерялось также отношение высот пиков с массами 28 и 30, которое, с соответствующими поправками, дает отношение O^{16}/O^{18} в образце газа.

Результаты опытов представлены в таблице (см. стр. 1664).

В этой таблице

$$q = \frac{C^{13}/C^{12}\ (\text{низ})}{C^{13}/C^{12}\ (\text{верх})}$$

— коэффициент разделения изотопов углерода в нашей колонне;

$$q' = \frac{O^{18}/O^{16}\ (\text{низ})}{O^{18}/O^{16}\ (\text{верх})}$$

(в опыте 4)— коэффициент разделения изотопов O^{16} и O^{18}.

* Принималось, что отношение O^{16}/O^{17} в окиси углерода равно 9978 [2].

№ опыта	p, *мм* рт. ст.	t часы	q	q′
1	751	5; 25	1,20; 1,52	—
		111; 137	2,11; 2,13	
2	675	48; 72	1,94; 2,17	—
		90; 120	2,26; 2,28	
3	600	40; 48	1,76; 1,89	—
		89; 110	2,20; 2,23	
4	400	12,5; 39,5	1,25; 1,44	1,70; 1,99
		96; 154	1,64; 1,70	2,34; 2,44
5	200	10; 112	1,33; 1,69	—
6	750	24; 130	1,74; 2,16	

На рис. 2 изображены кривые, построенные по данным таблицы. Равно-весие практически достигается примерно за 120 час. при всех давлениях. Кривая *5* как будто бы показывает, что скорость достижения равновесия растет с уменьшением давления, но на кривой мало точек, и такое заклю-

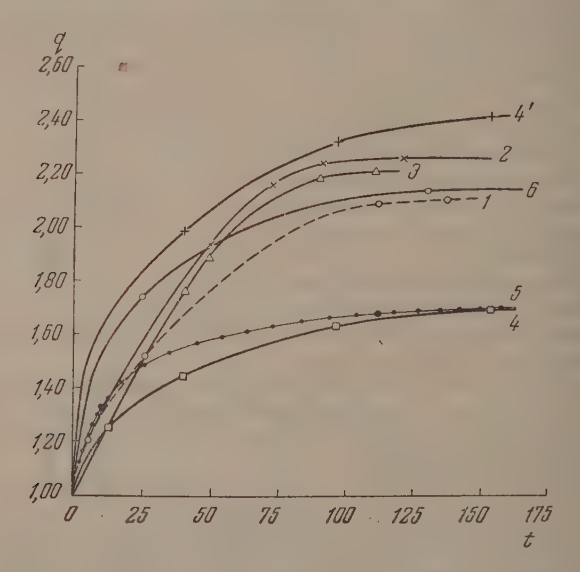


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения от времени. Номера кривых, соответствуют номерам опытов

чение нуждается в проверке. При 750 *мм* рт. ст. повышение температуры на 130° С несколько увеличило разделение и скорость достижения равновесия (кривые *1* и *6*). Максимум коэффициента разделения в зависимости от давления находится вблизи 675 *мм* рт. ст. и выражен довольно резко (рис. 3). При давлении 400 *мм* рт. ст. коэффициент разделения изотопов кислорода q' примерно в 1,6 раза больше коэффициента разделения изотопов углерода q' это значит, что изотоп кислорода O^{18} можно эффективно концентрировать термодиффузией в окиси углерода.

Так как физические константы для окиси углерода известны, то, пользуясь общепринятой теорией термодиффузионной колонны Джонса и Ферри [3], можно легко рассчитать коэффициенты в уравнении переноса и, тем самым, общий коэффициент разделения при достижении равновесия.

Такой расчет с использованием данных для опыта 2 показывает, что $q_e = 3,78$. Опыт же дает значение $q_e = 2,28$. Расхождение можно объяснить паразитным конвекционным перемешиванием, возникающим вследствие асимметрии термодиффузионной колонны и уменьшающим разделение.

Время релаксации t_r для колонны с закрытым положительным концом и с бесконечным резервуаром на отрицательном конце, согласно той же теории [3], определяется следующим выражением:

$$t_r = \frac{m}{H}\left(\frac{e^{2AL}-1}{2AL} - 1\right), \qquad (1)$$

где m — масса газа в колонне. Объем колонны (без резервуаров) равен 145 $см^3$; следовательно, $m = 15{,}12\cdot10^{-2}$ $г$; $e^{2AL} = q_e = 2{,}28$, H для нашего случая, как показывает расчет, равно $9{,}9372\cdot10^{-7}$. Подставляя эти значения в выражение (1), находим, что $t_r = 23{,}35$ час.

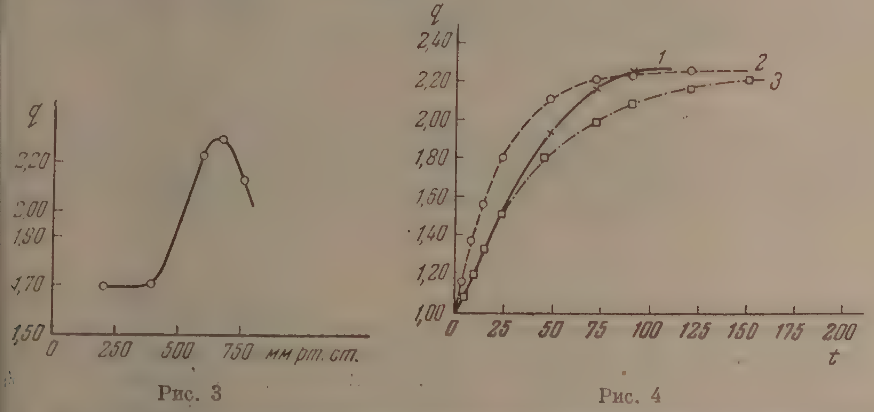


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения от давления газа в колонне при 730°

Рис. 4. Теоретические и опытные кривые зависимости коэффициента разделения от времени: *1* — опытная кривая; *2* — кривая при $t_r = 23{,}35$ часа; *3* — кривая при $t_r = 45{,}43$ часа

Для колонны с бесконечным резервуаром у отрицательного конца и большим резервуаром (т. е. таким, объем которого много больше объема колонны) у положительного конца, время релаксации определяется согласно теории [3] при концентрации обогощаемого изотопа $c \ll 1$ выражением:

$$t_{r\ рез} = \frac{m}{H}\left(e^{2AL} - 1\right). \qquad (2)$$

Объем положительного резервуара равен 60 $см^3$; следовательно, $m = 6{,}17\cdot10^{-2}$ $г$; $e^{2AL} = q_e = 2{,}28$; $t_{r\ рез} = 22{,}08$ часа.

При выводе выражения (2) предполагалось, что время релаксации определяется почти исключительно переносом изотопа в положительный резервуар. Объем положительного резервуара нашей колонны сравним с объемом колонны. Такой случай в теории [3] не рассматривался. Очевидно, время релаксации нашей колонны с резервуарами должно быть больше чем 23,35 часа, но меньше чем 23,35 + 22,08 = 45,43 часа. Опыт подтверждает правильность приведенных рассуждений. На рис. 4 кривая *1* построена по экспериментальным точкам опыта 2, кривая *2* согласно теории [3] по формуле:

$$q - 1 = (q_e - 1)\left(1 - e^{-t/t_r}\right), \qquad (3)$$

при условии, что равновесные значения коэффициента разделения $q_e =$ $= 2{,}28$ и $t_r = 23{,}35$; кривая 3 построена по той же формуле (3) для $q_e = 2{,}28$ и $t_r = 45{,}43$. Видно, что $23{,}35 < t_r < 45{,}43$. Точнее $t_{r\,экс}$ можно было бы найти по точкам опыта 2 при помощи метода наименьших квадратов.

Из сказанного следует, что термодиффузионная колонна, подобная нашей, может производить достаточное для лабораторных целей количество концентрата изотопа C^{13}. Рис. 4 показывает, что за 48 час. можно получить 60—70 *см*³ газа при давлении 675 *мм* рт. ст., т. е. 62—73 *мг* окиси углерода с концентрацией изотопа C^{13} (соответствующей коэффициенту

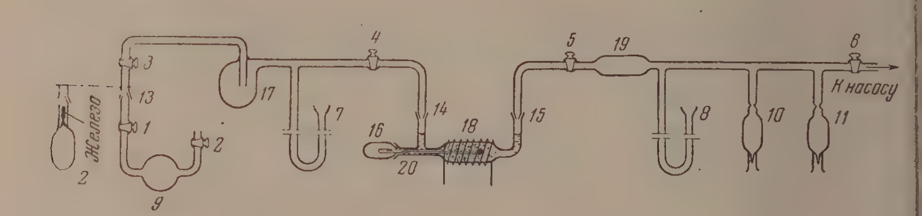


Рис. 5. Прибор для окисления окиси углерода в углекислоту: *1—6* — вакуумные краны; *7—8* — ртутные манометры, *9* — резервуар с окисью углерода; *10—11* — ампулы; *12* — ампулы с окисью углерода; *13—16* — шлифы; *17* — ловушка; *18* — печь с пятиокисью иода; *19* —трубка со свежевосстановленными медными спиралями для поглощения паров иода; *20* — термометр

разделения 1,94), равной 2,123%, т. е. с отношением $C^{12}/C^{13} = 46{,}1$. Ошибка масс-спектрометрических определений содержания изотопов углерода обычно меньше, чем 0,5% от измеряемой концентрации изотопа C^{13} (в наших измерениях ошибка составляла 0,3—0,4%); это значит, что если исходить из ошибки в 0,5%, то при использовании в качестве меченого атома образца с содержанием $C^{13} = 2{,}123\%$, предельное допускаемое разбавление его равно примерно $^1/_{200}$. Очевидно, такой концентрат пригоден для ряда целей.

Полученный, обогащенный изотопом C^{13} образец окиси углерода можно легко перевести в углекислоту. Мы окисляли окись углерода при помощи пятиокиси иода в стеклянном приборе, изображенном на рис. 5.

Спирали из тонкой медной проволоки восстанавливались накаливанием в пламени газовой горелки и охлаждались в метиловом спирте; после этого спирали быстро просушивались.

Пятиокись иода готовилась из продажной иодноватой кислоты нагреванием ее в течение 12 час. при 200—230°С и последующим нагреванием полученного продукта в вакууме при 180° С.

Окисление образца окиси углерода в нашем приборе производилось следующим образом: все краны открывались, и прибор откачивался до 10^{-2}—10^{-3} *мм* рт. ст.; затем закрывались краны *4* и *6*, открывался кран *1*, и газ поступал в левую чать прибора. После этого под ампулы *10* и *11* подводились сосуды Дьюара с жидким азотом, а печь *18* нагревалась до 120° С. Осторожным поворотом крана *4* через печь *18* пропускался ток окиси углерода с такой скоростью, чтобы манометр *7* показывал уменьшение давления примерно на 1 *см* в минуту. Через некоторое время манометры *7* и *8* начинали показывать отсутствие газа в системе (давление менее 1 *мм* рт. ст.), после чего ампулы *10* и *11* с твердой двуокисью углерода откачивались и отпаивались. Масс-спектрометр показал весьма высокую чистоту полученной двуокиси углерода.

Описанный способ окисления небольших образцов окиси углерода до двуокиси прост и удобен.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано концентрирование изотопа углерода C^{13} и кислорода O^{18} в окиси углерода методом термодиффузии.
2. Подтверждена пригодность теории термодиффузионной колонны для полуколичественного предсказания результатов работы аппаратуры с заданными параметрами.
3. Разработан удобный способ окисления малых образцов окиси углерода до двуокиси.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
31.XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Sakata Hajime, Matsuda Kazuhisa, Takeda Eudi, Journ. Phys. Soc., Japan, 8, 313, 1953.
2. А. О. Нир, Сб. Получение и определение меченых ато-мов, ИИЛ. М., 1948, стр. 22.
3. К. Джонс и В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии. ИИЛ, М., 1947.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

СЕРИЙНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Б. Н. Бушманов

Одним из наиболее простых и распространенных способов выращивания монокристаллов металлов из расплава является метод Бриджмена ([1], стр. 338, [2], стр. 62, [3]). По литературным данным выращивание монокристаллов легкоплавких металлов по этому способу осуществляется в трубчатой вертикальной электрической печи посредством медленного опускания стеклянной пробирки с оттянутым в капилляр концом, заполненной расплавленным металлом. Выращивание монокристаллов металлов этим методом требует очень большой затраты времени и дает довольно низкий процент выхода действительно монокристаллов. Для иллюстрации последнего любопытно привести данные о результатах работы Циннамона (1940 г.), приводимые в книге Бакли «Рост кристаллов». Циннамон выращивал по видоизмененному методу Бриджмена монокристаллы цинка площадью поперечного сечения 1 $см^2$ и получил следующие результаты ([2], стр. 70):

«...из 81 выращенного им кристалла цинка 42 были мозаичными, а 39 в узкой части трубки (капилляре) — «идеальными» монокристаллами. 31 из указанных 39 в широкой цилиндрической части кристаллизационной трубки были в различной степени мозаичными; 4 кристалла были идеальными на всем своем протяжении и 4 кристалла хотя и были идеальными, но в некоторых местах вдоль кристаллизационной формы имели изменения в ориентировке (двойникование)».

Короче говоря, из 81 образца Циннамон получил только 4 настоящих монокристалла, что составляет около 5%.

Автором настоящей статьи в метод Бриджмена внесено небольшое изменение, позволяющее значительно сократить затрату труда и времени на выращивание монокристаллов и обеспечивающее довольно высокий выход последних.

Скорость опускания подвески в *см/час*	Число образцов*	Из них монокристаллов
4	16	10
27	18	3
10	18	8
1—1,3	16	12
6—7	19	14
2	19	12
Итого . . .	106	59

* При первых четырех плавках общее число образцов меньше 19 по техническим причинам.

Была собрана установка по типу установки Сибирского физико-технического института ([1], стр. 39), отличающаяся от последней только тем, что она имела вертикальную печь с большим внутренним диаметром (100 *мм*). В такую широкую печь помещалось сразу 19 кристаллизационных трубок диаметром 12—14 *мм* на одной подвеске. Сам процесс выращивания монокристаллов велся обычным способом.

Результаты шести плавок цинка приводятся в таблице.

Из таблицы видно, что за шесть плавок средний выход монокристаллов составляет 56%, а если не учитывать плавку, проведенную при скорости опускания подвески 27 *см/час*, являющейся явно мало подходящей для образцов данного диаметра при данной конструкции печи, то получится еще более высокий выход: из 88 образцов пяти плавок было получено 56 совершенных монокристаллов, что составляет 64%.

Этот результат следует признать достаточно хорошим, сравнивая его с данными Циннамона и с результатами более ранней работы автора, когда при выращивании монокристаллов цинка поодиночке в печи малого диаметр из 143 образцов было получено всего 34 монокристалла, что составляет 24%.

Такой высокий выход монокристаллов можно объяснить тем, что большая масса нагретого (расплавленного) металла, опускаясь в трубчатой печи, сама несет с собой большой запас тепла и стабилизирующе действует на температурное поле печи. С

момента начала кристаллизации это стабилизирующее действие усиливается за счет выделения тепла кристаллизации. Последнее обстоятельство уменьшает вероятность местного переохлаждения металла выше общей плоскости кристаллизации, что и обусловливает высокий выход монокристаллов, так как указанные выше местные переохлаждения являются новыми центрами кристаллизации.

Для того чтобы убедиться, не обусловлен ли высокий выход монокристаллов удачной конструкцией печи, был поставлен контрольный эксперимент: в той же печи производилось выращивание 20 кристаллов поодиночке со скоростью опускания подвески 3—5 *см/час*, которая соответствует более высокому выходу монокристаллов (см. таблицу результатов шести серийных плавок). Из этих 20 образцов выросло 5 монокристаллов или 25%, что совпадает с вышеуказанными результатами одиночного выращивания монокристаллов в печи малого диаметра.

В работе не ставилась задача исследования ориентации монокристаллов в зависимости от скорости опускания образцов в печи, однако метод серийного выращивания может быть полезен и для этих целей. Замечено, что для образцов диаметром 11—12 *мм* оптимальная скорость в смысле наибольшего выхода монокристаллов не превосходит 10 *см/час*, что значительно отличается от результатов исследования В. Д. Кузнецова и Д. Д. Саратовкина [4] — 20—50 *см/час*, работавших с образцами диаметром 3—5 *мм*.

При скоростях менее 4 *см/час* вырастают преимущественно монокристаллы с плоскостью базиса, направленной к оси образца под углом от 90 до 45°. При повышении скорости большая часть монокристаллов ориентирована плоскостью базиса под малыми углами к оси образца: при скорости 6—7 *см/час* таких образцов оказалось 10 из 14, при скорости 10 *см/час*—6 из 8, при скорости 27 *см/час* — 3 из 3. Это согласуется с выводами И. В. Обреимова и Н. А. Бриллиантова [5].

Суждение о монокристальности образцов производилось по картине травления их разбавленной соляной кислотой, а ориентация плоскости базиса — по слому.

В работе применялось также упрощение метода заполнения пробирок расплавленным металлом, пригодное для кристаллизационных трубок с довольно большой площадью поперечного сечения. Оно заключается в том, что после покрытия внутренности кристаллизационной трубки слоем сажи капилляр ее запаивался, и трубка заливалась расплавленным цинком.

Замечено, что монокристаллы вырастали одинаково хорошо, независимо от того, оставался ли в капилляре пузырек воздуха, или его не было.

Серийное выращивание монокристаллов дает возможность за короткое время получить достаточно большое число монокристаллов, причем образцы каждой серии выращены при совершенно одинаковых условиях, что довольно трудно осуществить при выращивании монокристаллов поодиночке.

Авиационный институт
Казань

Поступила
20.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, ГИТТЛ, М., 1954, стр. 338, 339.
2. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИИЛ., М., 1954, стр. 62,70.
3. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, Изд-во АН СССР, 1935, стр. 48
4. В. Д. Кузнецов и Д. Д. Саратовкин, ДАН, 1, 248, 1934.
5. И. В. Обреимов и Н. А. Бриллиантов, Влияние скорости роста кристаллов на ориентацию, VI съезд русских физиков, Госиздат, 1928, стр. 8.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ С ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 5000 *АТМ*

Д. С. Циклис

Исследования реакций с применением сжатого кислорода представляют большой интерес. Между тем техника подобных исследований разработана еще недостаточно. Применяемая для этих целей аппаратура громоздка, главным образом, вследствие того, что кислород сжимают жидким поршнем, в качестве которого обычно служит смесь глицерина с водой [1].

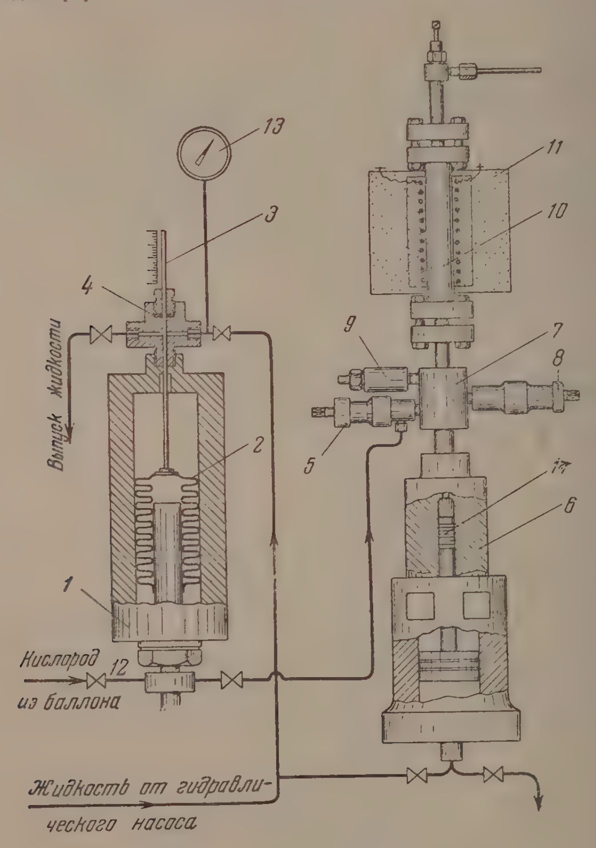


Схема установки. *1* — сосуд высокого давления; *2* — металлический мех; *3* — стержень; *4* — сальник; *5* — пресс-вентиль; *6* — мультипликатор; *7* — вентильная коробка; *8* — пресс-вентиль; *9* — манганиновый манометр; *10* — реакционная колонка; *11* —печь; *12* — вентиль; *13* — манометр; *14*—уплотнение

Свойства кислорода делают невозможным применение для его сжатия мультипликатора с кожаным уплотнением на поршне высокого давления, как это с успехом было применено для сжатия азота [2].

Появление такого химически инертного материала, как фторопласт, побудило нас испробовать его в качестве уплотнения на поршне высокого давления при сжатии кис

орода. Для этой цели мы использовали имевшуюся в лаборатории установку, на которой было проведено изучение условий образования нитридов железа при высоких давлениях и температурах [2].

Так как для питания мультипликатора требуется газ высокого давления, то было предусмотрено сжатие кислорода в две ступени. Первоначальное сжатие кислорода производили металлическим мехом (см. рисунок). Здесь в отличие от подобной же конструкции, описанной в литературе [3], о сжатии металлического меха *2* судили по положению стального стержня *3*, двигающегося в сальнике из фторопласта *4*.

Работа металлического меха, а также принцип действия установки высокого давления, состоявшей из мультипликатора *6*, вентильной коробки *7* с двумя вентилями *5* и *8*, заменяющими клапаны в подобных установках, манганинового манометра *9* и реакционной колонки *10*, описаны в литературе [2, 3] и понятны из рисунка.

При помощи металлического меха, сжимаемого жидкостью, состоявшей из воды и 20—30% глицерина, удавалось поднять давление кислорода с 150 *атм* (давление в баллоне) до 600—700 *атм*, а затем, сжимая кислород мультипликатором, доводить давление до 3000—3500 *атм*. Нагревая колонку до 400—500°С, достигали давления в 5000 *атм*.

Металлический мех служил и для опускания поршня мультипликатора. Несмотря на очень малый коэффициент трения фторопласта, в уплотнении *14* развивалось большое трение и для опускания поршня требовалось давление 600—700 *атм*.

Как показали опыты, фторопластовое уплотнение на поршне, а также фторопластовые сальники пресс-вентилей *5* и *8* прекрасно выдержали давление кислорода.

Манганиновый манометр *9*, которым измеряли давление кислорода в колонке, отлично работал в атмосфере кислорода, сжатого до 5000 *атм*.

Мы были ограничены давлением в 5000 *атм*, так как опасались, что сталь, из которой была изготовлена колонка *10*, не выдержит одновременного действия большего давления и температуры в 500°С. Принципиально же нет никаких причин, не позволяющих достичь таким образом давления 10 000 *атм*.

Вся установка и металлические мехи помещены в бронированную кабину. Наблюдение за перемещением стержня *3* ведут через окно из метилметакрилата толщиной до 50 *мм*.

Все детали установки должны быть самым тщательным образом промыты. Следы органических веществ ведут к воспламенению, во время которого начинается горение массивных стальных деталей.

При соблюдении чистоты в работе сжатие кислорода осуществляется спокойно и безопасно.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
28.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Верещагин и В. А. Преображенский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 359, 1945.
2. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 21, 719, 1947.
3. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, М., Госхимиздат, 1951.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Л. Н. Антипин, Ю. Б. Холманских и С. Ф. Важенин

Изучение электродных процессов в расплавленных солях в большинстве случаев основано на анализе электродных кривых. Для получения закономерностей ток — потенциал или ток — напряжение обычно применяют визуальное фиксирование показаний потенциометра или вольтметра при задаваемой по амперметру силе тока. По полученной совокупности точек строится кривая. Такой метод является в некоторой степени субъективным. Для устранения этого недостатка была сделана попытка автоматизировать процесс записи поляризационных кривых при помощи полярографа чехословацкой фирмы «Неедлый и сын»*.

Снятие кривых производилось двумя методами: 1) прямым компенсационным с последующим вычитанием омического падения напряжения и 2) коммутаторным. Первый метод был применен в двух вариантах. В одном случае изменение длины реохорда полярографа соответствовало изменению напряжения, а ток регистрировался гальванометром (токовая схема); в другом случае, наоборот, величина тока определялась рабочей длиной реохорда, а гальванометр служил вольтметром (схема напряжения). Коммутаторный метод был применен только в схеме напряжения, так как в токовом варианте возможность его использования была исключена.

На рис. 1 дана общая схема установки, позволяющая осуществлять все описанные варианты при помощи переключателя рубильников P_1 и P_2 и ключей $k_3, k_4, k_5 k_6$. В полярограф *2*, являющийся основной частью измерительного устройства, были внесены изменения. В связи с тем, что для исследования расплавленных солей необходимы высокие плотности тока, питание было подведено непосредственно к трущимся контактам потенциометрического барабана, а катод соединялся с плечом подвижного контакта. Входящие в схему полярографа приспособления для компенсации емкостных токов, регулирования э.д.с. и переключения с катодной на анодно-катодную поляризацию при этом не использовались. Таким способом удалось повысить силу тока, проходящего через электролитическую ячейку, до 1А. Питание установки (рис. 1) осуществлялось от селенового выпрямителя *1* с включенной параллельно ему буферной 12-вольтовой батареей аккумуляторов. Для устранения колебаний нагрузки в сети в цепь был включен автотрансформатор ЛАТР-9 и астатический вольтметр для контроля за этим напряжением (на схеме не указаны). Так как в некоторых испытанных вариантах измерения для получения кривых ток — потенциал необходимо было знать омическое падение напряжения, в схему установки был включен измерительный мостик Кольрауша *6* с пьезоэлектрическим телефоном в качестве нульприбора. Питание мостика осуществлялось генератором звуковой частоты *5*.

Все эксперименты проводились в шахтной силитовой печи. Ячейкой служил корундовый тигель с внутренней футеровкой из графита, которая одновременно являлась анодом**. Ток к аноду подводился при помощи нихромового стержня диаметром 3 *мм*. Катод изготовлялся из молибденовой проволоки диаметром 0,5 *мм*. Погружение электрода на необходимую глубину производилось при помощи переоборудованного подъемного механизма от микроскопа *9*. Момент касания электрода с электролитом определялся по замыканию электрической цепи (контакт k_3 замкнут; рубильник P_1 находится в верхнем положении; переключатель в позиции *13*). Момент замыкания отмечался по отклонению стрелки прибора. При глубине погружения электрода, равной 3 *мм*, отношение между площадями катода и анода составляло 1 : 600. Это позволяло считать, что потенциальная кривая отражала, главным образом, изменения катодного потенциала.

Запись поляризационных кривых для целей полярографии в водных растворах осуществляется по токовой схеме. При этом гальванометр *3* включается параллельно ячейке через соответствующим образом подобранное сопротивление, задаваемое редуктором *4*. Метод был опробован и для снятия поляризационных кривых в расплавленных солях (переключатель в позиции *12*; рубильник P_1 в верхнем положении; кон-

---

* Насколько нам известно, подобных попыток сделано не было. Полярографические исследования на фоне какой-либо расплавленной соли [1] имеют существенное отличие в методике, так как основаны на измерении малых токов.

** При измерении анодного потенциала футеровка служила катодом.

кты k_1, k_2, k_3, k_4 замкнуты). На рис. 2 приведена кривая *1*, полученная на платино-
ом аноде при электролизе криолит-глиноземного расплава ($Na_3AlF_6+3\%$ Al_2O_3).
з рисунка видно, что эта кривая сильно искажена входящей в ее состав состав-
яющей *IR*. Вследствие отсутствия пропорциональности между напряжением, сни-
аемым с реохорда, и его длиной омическое падение напряжения в этом случае пред-
авляет довольно сложную кривую. По этой причине при проведении экспериментов
ельзя было ограничиваться только измерением сопротивления ячейки, определяя

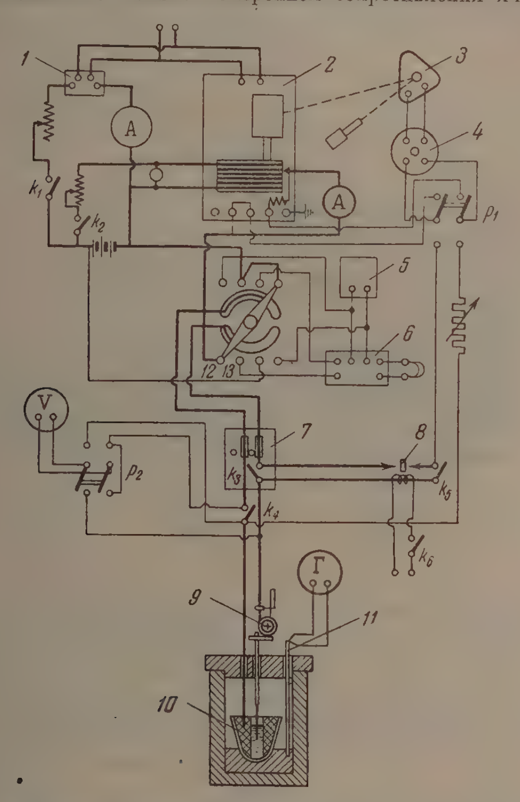


Рис. 1. Схема установки для автоматической записи поляризационных кривых. *1* — селеновый выпрямитель; *2* — полярограф; *3* — зеркальный гальванометр; *4* — редуктор для регулирования чувствительности гальванометра; *5* — генератор звуковой частоты; *6* — мостик Кольрауша; *7* — магазин сопротивлений; *8* — коммутатор; *9* —механизм для подъема электрода; *10* — электролитическая ячейка; *11* — хромель-алюмелевая термопара; *12*, *13* — контакты

личину *IR* простым умножением сопротивления на силу тока. В каждом отдельном
учае необходимо было снимать эту зависимость непосредственно на приборе. Это
уществлялось при помощи магазина сопротивлений с бифилярной обмоткой. После
ределения сопротивления ячейки величина его устанавливалась на магазине, и
лярограф включался на измерение *IR* при разомкнутой ячейке. Для описанной
одной кривой *1* изменение величины *IR* изображено линией *2*. Потенциальная
ивая, полученная вычитанием *2* из *1*, представлена на том же рисунке ли-
ей *3*.

Из сказанного следует, что токовая схема сводит к минимуму преимущество ав-
матической записи, так как требует дополнительной, довольно громоздкой обработ-
полученных данных. Запись поляризационных кривых компенсационным мето-
м по схеме напряжения* показала, что она не имеет определенных преимуществ перед
ковой схемой, хотя искажения в этом случае несколько меньше (рис. 3). Наличие

---

* Переключатель в позиции *12*; рубильник p_1 в нижнем положении; контакты k_1,
k_3, k_4 замкнуты (рис. 1).

ее, однако, позволило провести сравнение компенсационного метода с коммутаторным. Очевидным преимуществом последнего является отсутствие необходимости в обработке кривых, так как исключение омического падения напряжения при этом осуществляется автоматически. С другой стороны, оставалась неясной его точность вследствие

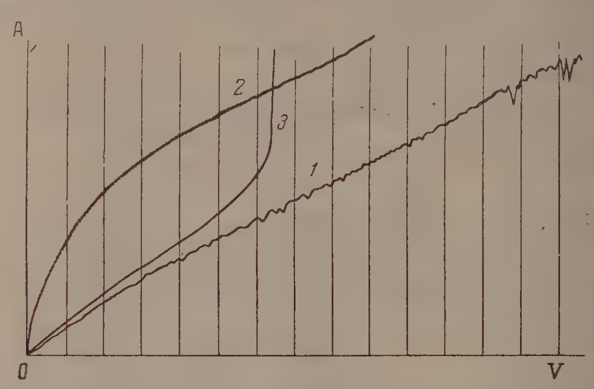


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, записанные по токовой схеме на платиновом электроде (электролит 58% $NaF + 40\%\ AlF_3 + 2\% Al_2O_3$, при 1050°). *1* — изменение напряжения на зажимах ячейки (*V*); *2* — изменение омического падения напряжения (*IR*); *3* — анодная поляризационная кривая ($E = V - IR$)

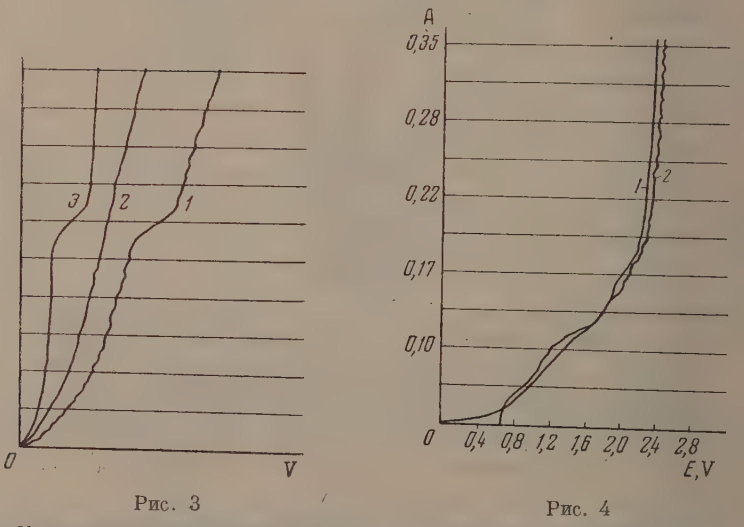


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Катодная поляризационная кривая, записанная по схеме напряжения (катод молибденовый, электролит 58% $NaF + 40\%\ AlF_3 + 2\%\ Al_2O_3$ в присутствии металлического алюминия, при 1050°. *1* — изменение напряжения на зажимах ячейки (*V*); *2* — изменение омического падения напряжения (*IR*); *3* — катодная поляризационная кривая ($E = V - IR$)

Рис. 4. Катодные поляризационные кривые, снятые по схеме напряжения компенсационным и коммутаторным методом в криолит-глиноземном расплаве (62% NaF + 36% $AlF_3 + 2\% Al_2O_3$; при 1050°). *1* — кривая, полученная компенсационным методом ($E = V - IR$); *2* — кривая, полученная коммутаторным методом

возможного занижения результатов. В литературе нет единого мнения о возможности применения коммутаторного метода для изучения расплавленных солей. Некоторые исследователи считают его вполне приемлемым [2, 3], другие находят в нем недостатки и отдают предпочтение прямому компенсационному методу с последующим вычита

нием IR [4]. Однако непосредственного сравнения обоих методов в одних и тех же условиях для расплавленных солей сделано не было. Для перехода на коммутаторный метод (рис. 1) включался контакт k_6 и выключался контакт k_3 и k_5. Коммутатором служило двухстороннее телефонное реле 8, питаемое от сети переменного тока (50 периодов в секунду). Обратная э. д. с. ячейки при коммутаторном методе и напряжение на е зажимах при компенсационном методе регистрировалось гальванометром 3. При помощи редуктора 4 и переменного сопротивления величина отклонения луча гальванометра на длину щели фотографического барабана подбиралась равной 0,25; 0,5; 1,0; ,0; 4,0 и 8,0V.

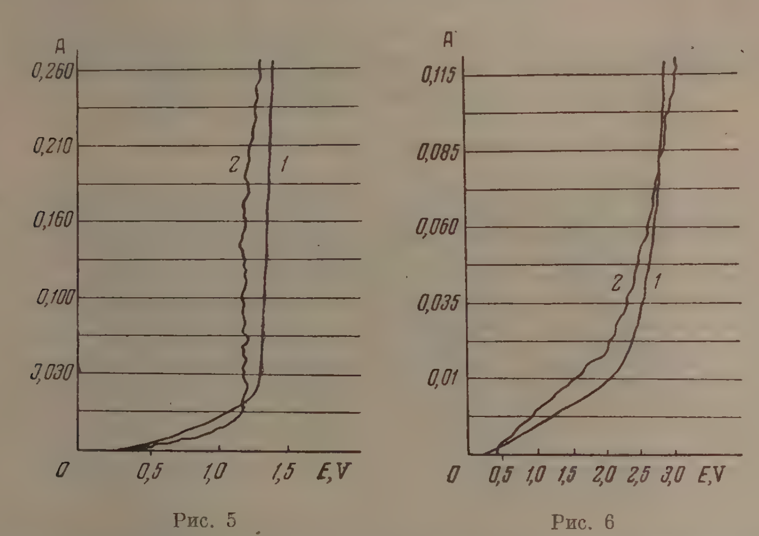


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Катодная поляризационная кривая, снятая по схеме напряжения компенсационным и коммутаторным методами в расплавленном хлористом свинце при 500°. 1 — кривая, полученная компенсационным методом ($E = V - IR$); 2 — кривая, полученная коммутаторным методом

Рис. 6. Катодные поляризационные кривые, снятые по схеме напряжения компенсационным и коммутаторным методами в расплавленном хлористом натрии при 850°. 1 — кривая, полученная компенсационным методом ($E = V - IR$); 2 — кривая, полученная коммутаторным методом

На рис. 4, 5 и 6 представлены катодные кривые, полученные в криолит-глиноземном расплаве, хлористом свинце и хлористом натрии при помощи компенсационного и коммутаторного методов. Удовлетворительное совпадение потенциальных кривых, полученных обоими способами, дает право считать коммутаторный метод достаточно точным и наиболее удобным для снятия катодных поляризационных кривых в расплавленных солях.

Таким образом, применение полярографа для автоматической записи поляризационных кривых вполне оправдывает себя только при употреблении коммутатора. Этот метод для расплавленных солей является достаточно точным и позволяет анализировать кривые без их дополнительной обработки. В этом случае прямой компенсационный метод особых преимуществ перед визуальным снятием кривых не имеет.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
9.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский, Усп. хим., 23, 766, 1954.
2. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, Н. П. Гупало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953.
3. P. Drossbach, Zs. Elektrochem., 42, 65, 1936.
4. С. И. Ремпель, Л. П. Ходак, Журн. прикл. химии, 26, 931, 1950.

ДИСКУССИЯ

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин

В работе Р. М. Васенина и С. В. Горбачева [1] разбирается механизм влияния катионов металлов на процесс электроосаждения меди. Влияние радиуса катионов фона на процессы электровосстановления было изучено Герасименко и Слендиком [2] на примере восстановления иона водорода на ртутном электроде и Н. А. Изгарышевым и Х. М. Равиковичем [3] при электровосстановлении никеля. И. Жежуля [4], исследовавший влияние катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на электровосстановление ионов S_4O_6'' и S_5O_6'', нашел, что при переходе от $0{,}2N$ LiCl к $0{,}2N$ CsCl при постоянной плотности тока наблюдается сдвиг потенциала, равный примерно 0,5V. В нашей лаборатории проведено исследование влияния радиуса катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на восстановление аниона персульфата. При добавке к $0{,}001\ N$ раствору $K_2S_2O_8$ $0{,}01N$ растворов хлоридов щелочных металлов мы получили при $i = \text{const}$ сдвиг потенциала, при переходе от Cs^+ к Li^+ доходящий до 1 V. Такое влияние радиуса катионов на процессы электровосстановления можно объяснить различием в распределении потенциала в электрическом поле двойного слоя в присутствии катионов различного радиуса.

Рассматриваемые процессы протекают на границе раздела между раствором и металлом, который несет отрицательный заряд. В присутствии слабее гидратированных и сильнее адсорбирующихся катионов, как, например, Cs^+, двойной слой должен иметь менее диффузное строение, чем в присутствии ионов Li^+ той же концентрации. Из теории замедленного разряда в согласии с опытом следует, что уменьшение диффузности должно привести к замедлению скорости разряда положительного иона водорода [5] и увеличению скорости разряда отрицательно заряженных ионов [6], например, S_2O_8'' и S_4O_6'' [6]. В основе этих расчетов лежит предположение, что заполнение поверхности электрода ионами, знак заряда которых обратен знаку заряда поверхности электрода, невелико [5]. Это предположение широко используется в современной теории двойного слоя [7].

В работе Р. М. Васенина и С. В. Горбачёва [1] для объяснения основной части данных по влиянию катионов фона на процессы электровосстановления, полученных ими, а также известных из литературы, выдвинуто иное предположение о полном заполнении поверхности электрода нереагирующими посторонними катионами, которые, по мнению авторов, затрудняют подачу реагирующего вещества к поверхности электрода. Это положение они обосновывают приведенным в статье расчетом числа ионов, притянутых к поверхности электрода. Согласно этому расчету число ионов, притянутых к поверхности электрода, превышает число ионов, необходимое для заполнения поверхности. Расчет, приведенный в статье [1], оказался ошибочным, на что в дальнейшем указали сами авторы [8]. Ошибка в расчете Р. М. Васенина и С. В. Горбачева вызвана тем, что, выразив величину емкости в абсолютных электростатических единицах, они при вычислении заряда не перевели в абсолютные электростатические единицы потенциал электрода, выраженный в вольтах. Это привело к тому, что число ионов, адсорбирующихся на поверхности электрода, было завышено в 300 раз. Как указывают авторы, при правильном расчете число ионов получается равным $2{,}25 \cdot 10^{11}$ вместо $6{,}75 \cdot 10^{13}$. При числе ионов, равном $2{,}25 \cdot 10^{11}$ на $10^{-2}\ см^2$ поверхности электрода, площадь, приходящаяся на каждый катион, составляет $4 \cdot 10^{-14}\ см^2$, что более чем на порядок превышает площадь, которая действительно может быть занята катионами. Иными словами, при правильном расчете числа ионов на электроде мы не получаем ни полного, ни даже значительного заполнения поверхности электрода посторонними катионами, в противоположность тому, что утверждается в статье Р. М. Васенина и С. В. Горбачева. Однако авторы, исправив ошибку в расчете, не указали, что их основной вывод о полном заполнении поверхности электрода нереагирующими посторонними катионами, отличный от получавшегося в других работах, основан на неправильном расчете и, следовательно, неверен.

Московский государственный
ниверситет им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Васенин, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, **28**, 2156, 1954.
2. P. Herasymenko, J. Slendyk, Zs. phys. Chem., A **149**, 123, 1930.
3. Н. А. Изгарышев, Х. М. Равикович, ЖРФ-ХО, часть хим., **62**, 255, 1930.
4. J. Žežula, Chem. listy, **47**, 492, 1303, 1953.
5. A. Frumkin, Zs. phys. Chem., A **164**, 121, 1933.
6. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907, 1951; А. Н. Фрумкин, Вестн. Моск. ун-та, **9**, 37, 1952.
7. А. Н. Фрумкин, Б. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
8. Исправления к статье Р. М. Васенина и С. В. Горбачева, Журн. физ. химии, 29, 951, 1955.

ОТВЕТ П. И. БЕЛЬКЕВИЧУ НА ЕГО «КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ»

М. М. Павлюченко

«Критические замечания» П. И. Белькевича появились по причине того, что их автор стал на путь искажения некоторых основных положений, изложенных в статье [1].

Сущность этих положений в том, что атомы или радикалы, возникающие во время реакции, вступают в химическое взаимодействие с молекулами исходного вещества, которое может осуществляться как на границе раздела исходное вещество—продукт реакции, так и вдали от нее, на поверхности твердого реагирующего вещества. В последнем случае взаимодействие будет приводить к образованию новых активных центров, от которых реакция будет распространяться во всех направлениях до тех пор, пока зоны от отдельных центров не сомкнутся. Эти представления при детальном рассмотрении механизма приводят нас к уравнению

$$v = ke^{\varphi t},$$

которое получено Семеновым [2] для цепных гомогенных реакций и затем применено Гарнером для реакций разложения азидов и других взрывчатых веществ.

П. И. Белькевич в своих «Критических замечаниях» совершенно извратил излагаемый нами механизм возникновения активных центров. Он пишет: «М. М. Павлюченко в основу вывода уравнения (I) кладет взаимоисключающие представления. С одной стороны, он рассматривает ход реакции, как идущий через рост объемных ядер твердого продукта. . .

С другой стороны, М. М. Павлюченко рассматривает процесс образования новых центров, от которых происходит рост ядер твердого продукта, как цепной процесс, идущий через образование свободных атомов и радикалов, причем по М. М. Павлюченко, образование таких центров происходит на поверхности кристаллов в пределах круга с радиусом $(t - \tau)\,v$, описанного вокруг центра, возникшего в момент времени τ. Таким образом получается, что новые центры реакции возникают в пределах уже растущего ядра твердого продукта». И дальше на основании изложенного он продолжает:

«Выводы дальнейших формул, содержащихся в статье М. М. Павлюченко, являются по этой причине чисто математическими упражнениями, не имеющими под собой физической основы», а в действительности П. И. Белькевич настолько исказил весь ход рассуждения, что в его реакции рассматриваемые положения лишены физического смысла.

Подчеркнутые нами места являются основным содержанием «Критических замечаний» П. И. Белькевича. Я нигде в своей работе не указываю, что центры возникают в пределах круга с радиусом $(t - \tau)\,v$, а тем более в пределах уже растущего ядра твердого продукта, так как это является абсурдом. Прежде чем приписывать мне то, о чем я не писал, следовало бы из моей работы привести цитату, подтверждающую правильность изложенного. Этого Белькевич сделать не мог и не может, так как его замечания являются вымыслом.

Атомы или радикалы, принимающие участие в образовании активных центров на поверхности, возникают на границе раздела, представляющей собой окружность. Путем диффузии в двухмерном или трехмерном пространстве они распределяются по всей поверхности и, следовательно, центры, возникающие при их взаимодействии с молекулами непрореагировавшего вещества, также распределяются по всей поверхности, а не в пределах круга растущего ядра, как это пытается представить П. И. Белькевич. В нашей статье указывается, что центры могут возникать только по реакции

$$AB_n + B \rightarrow AB_{n-1} + B_2,$$

а там, где образовалось ядро продукта реакции, нет молекул исходного вещества — AB_n и, следовательно, не могут возникать активные центры.

Таким образом, «Критические замечания» П. И. Белькевича основаны либо на непонимании предложенного нами механизма возникновения активных центров и их роста, либо на сознательном извращении развиваемых мною положений с целью ввести читателя в заблуждение и снизить уровень опубликованной работы.

Поступила
1.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **29**, 996, 1955.
2. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934, стр. 88.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ

Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб

Поляризационными измерениями комбинационного рассеяния некоторых двухкомпонентных стекол с небольшим содержанием щелочи (около 20 мол. %) нами совместно с О. П. Гириным [1] было показано, что три слабые полосы спектра 696, 790 и 965 $см^{-1}$ деполяризованы, а три интенсивные полосы 525, 1080 и 1170 $см^{-1}$ поляризованы. В спектре двухкомпонентных стекол мы обнаружили сильно поляризованное, сплошное комбинационное рассеяние, подобное рассеянию

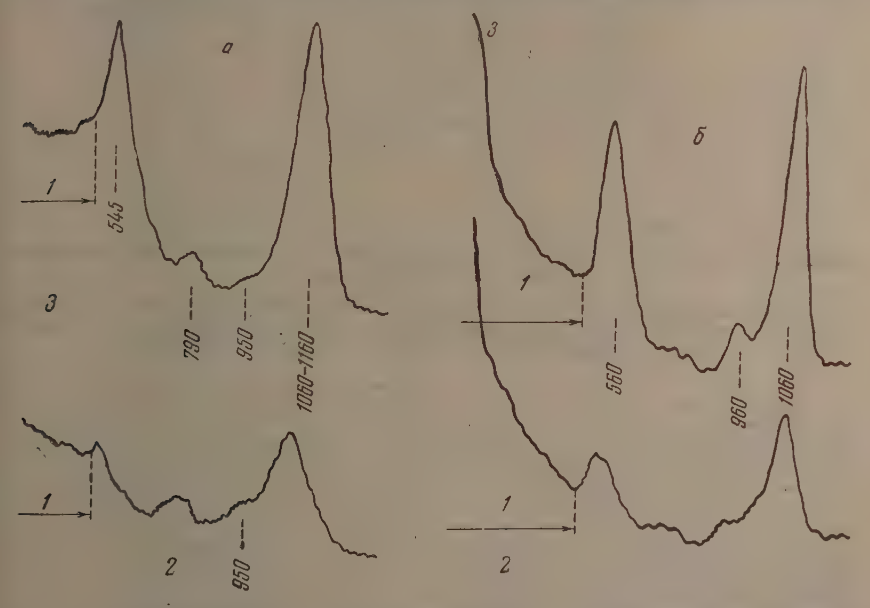


Рис. 1, *а* — поляризационный спектр стекла Na-30, *б* — поляризационный спектр стекла Na-33,3. *1* — сплошное комбинационное рассеяние; *2* — слабый компонент; *3* — интенсивный компонент

в плавленом кварце, однако уступающее ему по интенсивности. На основании сопоставления полученных данных с поляризационным спектром плавленого кварца [2], с одной стороны, и с инфракрасными спектрами и спектрами комбинационного рассеяния стекол различного состава [3,4], с другой, нами был сделан вывод, что исследованные стекла состоят из силикатных цепей и кварцеподобных островков. Представилось также возможным выделить из спектра полосы, приписанные колебаниям цепей, и применить для проверки выводов метод расчета частот.

В настоящей заметке излагаются результаты поляризационных измерений, распространенных на ряд натриевосиликатных стекол состава (в мол. %) Na-23 Na-26, Na-30, Na-33,3 (бисиликат натрия), Na-50 (метасиликат натрия), а также а свинцовосиликатное стекло Pb-50 (метасиликат свинца). При этом нами обнаружено следующее.

Поляризационные спектры стекол Na-23, Na-26 и Na-30 практически н отличаются от ранее полученных нами спектров. Существенные изменения наступают области бисиликата. Для иллюстрации этих изменений на рис. 1, *а* и *б* приведены спек тры стекол Na-30 и Na-33,3 соответственно*. Видно, что вместо слабой, деполя ризованной полосы 950 *см*$^{-1}$, характерной для стекол с небольшим содержанием щелочи в спектре бисиликата появляется заметно более интенсивная поляризованная полос 960 *см*$^{-1}$. Считать эти полосы аналогами, как это делается авторами в [3], очевидн нельзя. Они относятся к различным типам колебаний. Вряд ли небольшой (3,3%) из быток катионов при постепенном изменении структуры стекла способен был бы вы звать подобные изменения. Здесь может идти речь, скорее, о качественном скачке - о появлении новой структуры. Именно в этой области М. Ф. Вуксом и В. А. Иоффе [6 наблюдались отступления от регулярности в ходе частот для всех линий комбинаци онного спектра. Правда, позже в работе Е. Ф Гросса и В. А. Колесовой [3] этот результат н подтвердился. Однако наличие структурных скач ков в области бисиликата по инфракрасны спектрам неоднократно наблюдала В. А. Фло ринская [7].

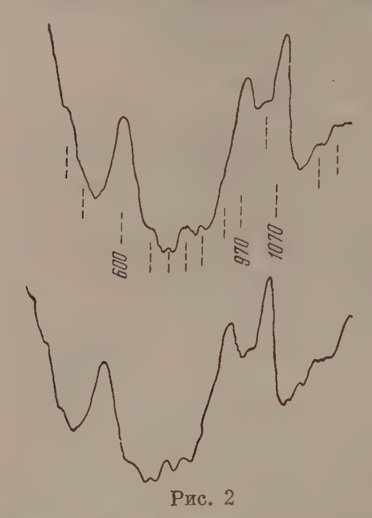


Рис. 2

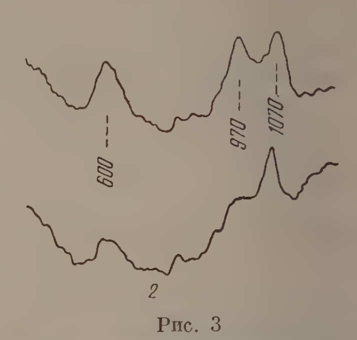


Рис. 3

Рис. 2. Спектр стекла Na-50 в естественном свете, записанный дважды для иллю страции воспроизводимости

Рис. 3. Поляризационный спектр стекла Na-50. Вследствие больших натяжени в образце степень деполяризации сильно поляризованных полос несколько завышен *1* — интенсивный компонент; *2* — слабый компонент

Характерная особенность спектра метасиликата состоит, прежде всего, в то что он богаче полосами по сравнению со спектрами стекол предшествующих составо Это хорошо видно на рис. 2, на котором для иллюстрации воспроизводимости привед ны две последовательно произведенные записи. Если бы стекло данного состава в стру турном отношении представляло собой только бесконечную, пространственно изогн тую цепочку, то его спектр безусловно был бы проще, например, спектра стекл Na-30 (рис. 1,*а*). Другая особенность метасиликата натрия отчетливо выявляется спектре, полученном в поляризованном свете (рис. 3). Мы видим, что ранее поляриз ванная интенсивная полоса *у*$\sim$1070 *см*$^{-1}$ становится деполяризованной, или, п крайней мере, частично поляризованной; напротив, интенсивная полоса 970 *см*$^{-1}$ сил но поляризована. Создается впечатление, что те изменения, которые в виде качествен ного скачка только наметились в спектре бисиликата, накапливаясь в стеклах пром жуточных составов, здесь усилились и, возможно, дополнились новыми изменениям

Спектр метасиликата свинца (запись которого мы не приводим) значительно пр ще спектра метасиликата натрия. В области больших частот он характеризуется ш рокой и интенсивной полосой с максимумом у 958 *см*$^{-1}$, имеющей тонкую структур Полоса вся целиком одинаково поляризована. В этом отношении она существен отличается от полос 970—1070 *см*$^{-1}$ метасиликата натрия, чьими аналогами ее, ест ственно, можно было бы считать. Интерпретировать эти факты мы пока затрудняемс

Отметим, что по виду наш спектр метасиликата напоминает полученный ранее работе [6] и отличается от спектра, приведенного в работе [3]. Повидимому, это объя няется различным строением исследованных образцов, связанным с условиями вар стекол и их тепловой историей, а не с ошибками эксперимента. Возможны так небольшие вариации состава стекла.

* Здесь, как и в дальнейшем, приводятся поляризационные спектры, полученн при широкой апертуре возбуждающего пучка. В действительности слабая компонент должна быть еще несколько слабее [5].

В результате нашего исследования также показано, что по мере обогащения стекла щелочью ослабляется сплошное комбинационное рассеяние. Это отчетливо видно, например, из сравнения спектров стекол Na-30 и Na-33,3 (рис. 1, *а* и *б*). Данный факт находится в хорошем согласии со сделанным нами ранее предположением, что в двухкомпонентном стекле сплошное комбинационное рассеяние возникает за счет кварцеподобных островков.

Таким образом, из данных нашего исследования можно сделать вывод, что стекло представляет собой сложную систему, состоящую из разных структурных элементов. К аналогичному выводу ранее пришла В. А. Флоринская [7] в результате изучения стекол в инфракрасной области спектра. Выяснение природы этих структурных элементов стекла требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят А. Н. Теренина за внимание к настоящей работе.

Поступило
6.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Бобович, О. П. Гирин, Т. П. Тулуб, ДАН, **105**, 1, 1955.
2. M. Harrand, C. R., **238**, 784, 1954.
3. Е. Ф. Гросс, В. А. Колесова, Журн. физ. химии, **26**, 1673, 1952.
4. F. Matossi, H. Bluschke, Zs. f. Phys., **108**, 295, 1938.
5. Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, ДАН, **85**, 521, 1952.
6. М. В. Вукс, В. А. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. техн., № 3, 61, 1938.
7. В. А. Флоринская, Доклад на Совещании по строению стекла, Изд-во АН СССР, Л. 1952.

РЕЦЕНЗИИ

Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том II. Четырехкомпонентные и более сложные системы. Составители: А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Редакционная коллегия: В. М. Букштейн, М. Г. Валяшко, А. Д. Пельш. Госхимиздат, Ленинград, 1954, тираж 5000, ц. 23 р. 20 к. Ответственные редакторы И. М. Хентов и В. А. Коц

Рецензируемый второй том Справочника завершает большую работу, которую проделали составители по подбору и систематизации данных по растворимости различных многокомпонентных водно-солевых систем.

Как и в первом томе Справочника, во втором томе представлен богатейший экспериментальный материал, полученный в результате исследований многочисленного коллектива отечественных и зарубежных ученых. Этот чрезвычайно ценный фактический материал приведен в Справочнике в виде удобных для пользования таблиц.

В дополнение к первому тому Справочника, в котором содержатся данные по растворимости трехкомпонентных солевых систем, во втором томе рассматриваются четырехкомпонентные и более сложные системы, образованные нижеследующими катионами: $H^{\cdot}$, Li, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ и анионами F', Cl', $Br'J'$, SO_4'', HCO_3', CO_3'', OH', BO_2', BO_3''', B_4O_7'', B_5O_8'.

Помещенные во втором томе Справочника данные по растворимости рассматриваемых солевых систем сгруппированы в пяти разделах:

1. Четырехкомпонентные водные системы с общим ионом.
2. Четырехкомпонентные системы в смешанном растворителе $NH_3—H_2O$.
3. Взаимные водные системы с высшей компонентностью, равной четырем.
4. Водные системы с общим ионом с высшей компонентностью более четырех.
5. Взаимные водные системы с высшей компонентностью более четырех.

Более половины второго тома Справочника (400 страниц из 600) по праву занимают 1-й и 3-й разделы.

Данные по растворимости, приведенные для водно-солевых систем, помещенных во всех разделах Справочника, являются не только ценными, но и необходимыми научным работникам-исследователям, инженерам и техникам при разработке и усовершенствовании технологических процессов в производстве разнообразных минеральных солей, реактивов, удобрений. Они также нужны геохимикам и галургам при изучении многих процессов, связанных с накоплением и кристаллизацией солей в природных условиях — в соляных озерах, мелководных морских заливах, в искусственных бассейнах на галургических предприятиях.

Эти данные помогают также геологам яснее понять закономерности формирования солевых месторождений, а почвоведам — постигнуть причины засоления и рассолонения почв.

При размещении таблиц в Справочнике составители руководствовались положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, располагая в соответствии с ней в той же последовательности водно-солевые системы, причем учитывалось положение того или другого иона в ряду катионов. Например, каждый раздел открывается системой, в состав которой входят электролиты с ионами: $H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ и т. д.

В 3-м и 5-м разделах Справочника, посвященных взаимным водным системам (например, $2\,NaCl + CaSO_4 = Na_2SO_4 + CaCl_2$), этот принцип размещения материала также сохраняется.

В конце книги в нескольких небольших разделах приведены данные по растворимости электролитов в морской воде, составу морской воды, физико-химической характеристике минералов и некоторых химических соединений, что значительно обогащает Справочник.

Две страницы отведены испарению и охлаждению природных рассолов. Вызывает недоумение, почему в этом разделе вместо табличных данных помещен только список литературы, к тому же далеко не полный.

Второй том Справочника, в отличие от первого, снабжен авторским указателем (к обоим томам), а также указателями солевых систем (также к обоим томам) как в ионном выражении, так и в виде химических соединений.

Следует также отметить большое внимание, проявленное Ленинградским отделением Госхимиздата к выпуску Справочника. И. М. Хентов и В. А. Коц (отв. редакторы Справочника) приложили много усилий к тому, чтобы Справочник был издан в более короткие сроки и полиграфически лучше оформлен.

Несмотря на исправление составителями ряда недостатков, отмеченных нами в

цензии для первого тома Справочника (Журнал химической промышленности, № 3, , 1954), все же и второй том Справочника не лишен некоторых недочетов.

В рецензируемом томе Справочника весь материал по растворимости размещен: ля четырехкомпонентных систем — в трех разделах, для более сложных систем — двух, что вряд ли может быть оправдано, точно так же, как нельзя согласиться и с змещением в первом томе Справочника данных по растворимости в трехкомпонентых системах в трех разделах. Как указывалось нами в рецензии по первому тому правочника, такая система расположения данных по растворимости является не всем удачной и несколько затрудняет пользование Справочником.

Можно выразить сожаление, что составители Справочника, отказавшись от оправвшей себя классификации систем, принятой в Справочнике физических, химических технологических величин Технической энциклопедии, заменили ее менее совершенй.

При последующих переизданиях Справочника составители его непременно должы учесть это замечание и обратить особое внимание на разработку строгой и единой лассификации солевых систем как по разделам (двух, трех, четырех- и т. д. компонтные системы), так и внутри их. Повидимому, использование в Справочнике расположения ионов в ряду нормальных электродных потенциалов как для катионов, так для анионов было бы наиболее строгим, а поэтому и правильным.

Далее несколько замечаний следует сделать и по методике выражения солевого остава четырехкомпонентной взаимной водной системы: $2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$. Обычно в научно-технической литературе принято давать индексы для $Mg^{\cdot\cdot}$ и SO''_4. Однако составители Справочника почему-то заменили индекс $Mg^{\cdot\cdot}$ индексом $2Na^{\cdot}$, индекс SO''_4 оставили без изменения, хотя логично было бы его в этом случае заменить индексом $2\ Cl'$. Следует сказать, что такая замена не вызывается необходимостью.

К числу других недостатков относится совершенно недостаточное число рисунков Справочнике (во втором томе всего 21 рисунок).

Необходимо особо подчеркнуть, что диаграммы, иллюстрирующие как изотермы, к и политермы растворимости в солевых системах, являются необходимым дополнем к табличным данным, без наличия которых Справочник по растворимости во ногом проигрывает. Конечно, можно было бы выпустить отдельным изданием атлас иаграмм, но и это все же не устраняет указанного существенного недостатка.

При переиздании Справочника, который несомненно является весьма ценным и олезным изданием, необходимо устранить этот недостаток — увеличить количество афического материала и поместить его совместно с таблицами. Для этого потребуетя увеличить формат Справочника до размера справочника Технической энциклопедии. величение формата Справочника по растворимости сделает его более удобным в польвании и облегчит работу типографии при верстке.

Мы полагаем, что высказанные нами замечания будут учтены составителями и здательством при переиздании этого весьма нужного и несомненно полезного труда.

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен

ХРОНИКА

ОТ КОМИССИИ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОХН АН СССР

Отделение химических наук АН СССР образовало Комиссию по номенклатур химических соединений.

Комиссия собирает и изучает материалы по номенклатуре органических и неор ганических соединений на различных языках, имея целью разработку и введение практику на языках народов СССР научной номенклатуры химических соединени

В настоящее время Комиссия работает над проектами номенклатуры, которы должны быть опубликованы в печати и обсуждены на широком совещании, созыв емом Отделением химических наук в первом квартале 1957 г. Этому должно пре шествовать широкое общественное обсуждение указанных проектов.

К числу основных документов, поступивших в Комиссию, относятся:

А. ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:

1) Женевские правила 1892 г. и их модификация в 4-м издании справочник Бейльштейна; 2) Правила Международного Союза чистой и прикладной хими принятые в 1930—1953 гг.; 3) Проект систематической номенклатуры органически соединений на русском языке; 4) Проект номенклатуры углеводородов и основны гетероциклических ядер Международного союза чистой и прикладной химии (1955 г. 5) Новые предложения Дайсона, Тейлора и Паттерсона по номенклатуре сращен ных циклических структур (1955).

Б. ПО НОМЕНКЛАТУРЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:

1) Материалы номенклатурных комиссий Менделеевских съездов, представленны А. Х. Берком; 2) Правила Международного союза чистой и прикладной химии.

Материалы. А 1—3 опубликованы в книге А. П. Терентьева и др. «Номенклатур органических соединений». Изд-во АН СССР, М., 1955 г.

Материал Б пп. 1 см. Усп. химии, 6, 605—621 — там же подробная библиографи 924, 1251, 1723 (1937). Прочие материалы будут опубликованы Комиссией.

Комиссия обращается к предприятиям химической промышленности, научн исследовательским институтам, высшим учебным заведениям, книжным издател ствам, редакциям журналов и отдельным лицам с просьбой сообщать свои предл жения, замечания или пожелания по вопросам номенклатуры органических и неорга нических соединений.

Корреспонденцию направлять по адресу: Москва, Б. Калужская 14, ОХН, Коми сия по номенклатуре, или непосредственно председателю Комиссии — чл. корр. А СССР А. П. Терентьеву (Москва В—234, МГУ, химический факультет).

* * *

Комиссия по номенклатуре химических соединений ОХН АН СССР рекоменду в печати и педагогической практике на русском языке пользоваться официальны названиями и символами химических элементов, приведенными в прилагаемо таблице (см. стр. 663).

В таблице приводятся также атомные веса элементов, утвержденные Межд народной комиссией по атомным весам в 1953 г. и действительные на 1956 Union internationale de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus de la XVII Conf rence 1953, Journ, Amer. Chem. Soc., 76, 2033, 1954.

Для некоторых радиоактивных элементов приведены не атомные веса, а массов числа наиболее долго живущих изотопов, поставленные в квадратных скобках.

Эти величины приведены по литературным данным на 1 января 1956 г. По сра нению с величинами, утвержденными Международной комиссией, внесены следу щие изменения.

Берклий. Прежняя величина 245, период полураспада 4,95 дня. Рекомендуем величина 249, период полураспада 290 дней. Приняты на основании данных Даймон Магнуссона и др. [Phys. Rev., 94, 1983, 1953, 96, 1576, (1954)].

Символы и названия химических элементов и атомные веса на 1956 г.

Название	Символ	Атомный номер	Атомный вес	Название	Символ	Атомный номер	Атомный вес
зот	N	7	14,008	Неодим	Nd	60	144,27
ктиний	Ac	89	227	Неон	Ne	10	20,183
юминий	Al	13	26,98	Нептуний	Np	93	[237]
мериций	Am	95	[243]	Никель	Ni	28	58,69
ргон	Ar	18	39,944	Ниобий	Nb	41	92,91
статий	At	85	[210]	Олово	Sn	50	118,70
арий	Ba	56	137,36	Осмий	Os	76	190,2
риллий	Be	4	9,013	Палладий	Pd	46	106,7
рклий	Bk	97	[249]	Платина	Pt	78	195,33
р	B	5	10,82	Плутоний	Pu	94	[242]
ом	Br	35	79,916	Полоний	Po	84	210
надий	V	23	50,95	Празеодим	Pr	59	140,92
смут	Bi	83	209,00	Прометий	Pm	61	[145]
дород	H	1	1,0080	Протактиний	Pa	91	231
льфрам	W	74	183,92	Радий	Ra	88	226,05
долиний	Gd	64	156,9	Радон	Rn	86	222
ллий	Ga	31	69,72	Рений	Re	75	186,31
фний	Hf	72	178,6	Родий	Rh	45	102,91
лий	He	2	4,003	Ртуть	Hg	80	200,61
рманий	Ge	32	72,60	Рубидий	Rb	37	85,48
льмий	Ho	67	164,94	Рутений	Ru	44	101,1
спрозий	Dy	66	162,46	Самарий	Sm	62	150,43
ропий	Eu	63	152,0	Свинец	Pb	82	207,21
елезо	Fe	26	55,85	Селен	Se	34	78,96
лото	Au	79	197,0	Сера	S	16	32,066
ндий	In	49	114,76	Серебро	Ag	47	107,880
д	J	53	126,91	Скандий	Sc	21	44,96
ридий	Ir	77	192,2	Стронций	Sr	38	87,63
тербий	Yb	70	173,04	Сурьма	Sb	51	121,76
трий	Y	39	88,92	Таллий	Tl	81	204,39
дмий	Cd	48	112,41	Тантал	Ta	73	180,95
лий	K	19	39,100	Теллур	Te	52	127,61
лифорний	Cf	98	[249]	Тербий	Tb	65	158,93
льций	Ca	20	40,08	Технеций	Tc	43	[99]
слород	O	8	16	Титан	Ti	22	47,90
бальт	Co	27	58,94	Торий	Th	90	232,05
емний	Si	14	28,09	Тулий	Tu	69	168,94
иптон	Kr	36	83,80	Углерод	C	6	12,011
енон	Xe	54	131,3	Уран	U	92	238,07
рий	Cm	96	[245]	Фермий	Fm	100	[255]
нтан	La	57	138,92	Фосфор	P	15	30,975
тий	Li	3	6,940	Франций	Fr	87	[223]
отеций	Lu	71	174,99	Фтор	F	9	19,00
агний	Mg	12	24,32	Хлор	Cl	17	35,457
рганец	Mn	25	54,94	Хром	Cr	24	52,01
дь	Cu	29	63,54	Цезий	Cs	55	132,91
нделеевий	Md	101	[256]	Церий	Ce	58	140,13
либден	Mo	42	95,95	Цинк	Zn	30	65,38
шьяк	As	33	74,91	Цирконий	Zr	40	91,22
трий	Na	11	22,991	Эйнштейний	En	99	[253]
				Эрбий	Er	68	167,2

Калифорний. Прежняя величина 248, период полураспада 250 дней. Рекомендуемая величина 249, период полураспада 470 ± 100 лет. Приняты на основании данных Даймонда, Магнуссона и др. [Phys. Rev., **94**, 1083, (1953); **96**, 1576 (1954)].

В таблицу внесены также полученные в 1951—1955 гг. Сиборгом и др. элементы № 99, № 100 и № 101, для которых указанные исследователи предложили названия № 100 — фермий (Fermium, Fm), № 99 — эйнштейний (Einsteinium, E), № 101 — менделеевий (Mendelevium, Mv)[Phys. Rev., **98**, 1518 (1955). Усп. химии, **25**, 135 (1956); Усп. химии, **25**, 135, 1956)].

Принимая эти названия, Комиссия рекомендует пользоваться для эйнштейния символом En, а для менделеевия — символом Md, в соответствии с традиционной практикой образования символов элементов.

Для изотопов, входящих в естественные радиоактивные ряды, как и для изотопов других элементов, рекомендуется не применять ныне устаревших исторических названий, а пользоваться символами элементов, внесенных в официальный список, указывая индексом массовое число изотопа.

Для изотопов водорода и радона (№ 86) разрешается, наряду с рекомендуемым способом обозначения, в необходимых случаях пользоваться следующими названиями и символами: дейтерий D, тритий T, актион An, торон Tn.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Рецензии

Хроника

14

Т-07819 Подписано к печати 14/VIII 1956 г. Печ. л. 21,92 + 1 вклейка Уч.-изд. л. 22,5
Формат бумаги 70×108[1]/16. Бум. л. 8 Зак. 517. Тираж 4300 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.